



Marta Sofia Ferreira da Silva

Licenciatura em Ciências de Engenharia Química e
Bioquímica

Metoxilação de α -pineno na presença de carvões activados

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor José Eduardo dos Santos Félix
Castanheiro (UE)

Co-orientadora: Doutora Inês Alexandra Morgado do
Nascimento Matos (FCT-UNL)

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Rui Manuel Freitas Oliveira

Arguente: Prof. Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca

Vogais: Doutor José Eduardo dos Santos Félix Castanheiro

Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos

Junho de 2012



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA



Departamento de Química

Metoxilação de α -pineno na presença de carvões activados

Por:

Marta Sofia Ferreira da Silva

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Sob orientação:

Doutor José Eduardo dos Santos Félix Castanheiro (UE)

Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos (FCT/UNL)

Monte de Caparica

Junho de 2012

Copyright Marta Sofia Ferreira da Silva, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, ao Professor Doutor José Eduardo Castanheiro pela oportunidade que me deu em desenvolver este trabalho sob sua orientação, e também pela disponibilidade e simpatia que sempre demonstrou.

À Doutora Inês Matos pela paciência e pelo tempo e apoio que me concedeu durante a realização desta tese.

À Professora Doutora Isabel Fonseca, à Professora Doutora Ana Ramos e ao Professor Doutor Joaquim Vital pela simpatia e disponibilidade que sempre os caracterizou.

À D. Maria José, à D. Palminha e à Mafalda pelo apoio, simpatia e disponibilidade.

Aos meus colegas, Ricardo, Alexandra e Tiago, pelos dias bem passados no Laboratório 517, pelo companheirismo, apoio e amizade.

A todas as pessoas que fizeram parte da minha vida académica, em especial às minhas queridas Jo, Rita, Maria e Kate.

Ao Rodrigo por me fazer acreditar em mim.

Às pessoas que fizeram destes anos os melhores da minha vida. À Helena pelo carinho, sinceridade e por ter feito parte desta etapa do início ao fim. À Patrícia por partilhar comigo tantos momentos e por ter estado comigo sempre que precisei. À Sofia pelas gargalhadas e pelos momentos únicos que me proporcionou. À Ana por todos os bons momentos que passámos juntas. Ao Rúben, ao Wilson e ao Daniel pela amizade, sentido de humor e pelos bons momentos que partilhámos. A todos por terem sido a minha segunda família.

Às minhas amigas de sempre, Dulce, Carolina, Susaninha e Mafalda, pela amizade imensurável. À minha querida Maria por nunca me ter deixado desistir.

Por fim, à minha família. Aos meus avós, José e Francisca, por me amarem incondicionalmente e por me terem ajudado a chegar até aqui. À minha Mãe pelo esforço, por tantas vezes pôr os meus interesses à frente dos seus e por me ter tornado na pessoa que hoje sou. A ti, Beatriz, por dares sentido à minha vida e por me ensinares o que é amarmos alguém mais do que a nós próprios. Dedico-vos este trabalho, por nunca terem desistido de mim.

Resumo

Este trabalho teve como objectivo estudar a metoxilação de α -pineno a éter α -terpenil-metílico na presença de carvões activados. A reacção foi realizada num reactor descontínuo a 60° C.

Neste trabalho foram preparados quatro carvões activados: um carvão microporoso tratado com ácido nítrico (amostra C1), um carvão mesoporoso preparado a partir de um xerogel e, após calcinação, tratado com ácido nítrico (C2), um carvão mesoporoso consistindo no carvão C2 tratado com ácido sulfúrico (C3) e um carvão comercial microporoso tratado com ácido nítrico (C4). Os carvões foram caracterizados recorrendo a diferentes técnicas, tais como dessorção a temperatura programada (TPD), isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77K e análise elementar. Observou-se que os catalisadores C1 e C4 apresentam isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto do tipo I, características de materiais microporosos, enquanto os catalisadores C2 e C3 apresentam isotérmicas do tipo IV, características de materiais mesoporosos.

Após a caracterização dos materiais, os catalisadores foram utilizados na metoxilação do α -pineno. O catalisador C1 apresentou a actividade mais elevada de todos os catalisadores. No entanto, a amostra C3 mostrou uma actividade catalítica mais elevada do que as amostras C2 e C4.

Os catalisadores C1 e C3 apresentaram uma selectividade para o éter α -terpenil-metílico de 60% para uma conversão de α -pineno próxima da completa.

Palavras-chave: metoxilação, α -pineno, carvões activados.

Abstract

This work aimed to study the methoxylation of α -pinene to α -terpinyl methyl ether in presence of activated carbon. The reaction was carried in a batch reactor at 60 °C.

In this work were prepared four activated carbons: a microporous activated carbon treated with nitric acid (Sample C1), a mesoporous carbon prepared from a xerogel and, after calcination, treated with nitric acid (C2), a mesoporous carbon consisting of sample C2 treated with sulfuric acid (C3) and a microporous commercial carbon treated with nitric acid (C4). These materials were characterized using techniques such as Temperature Programmed Desorption (TPD), adsorption-desorption isotherms of nitrogen at 77K and elemental analysis. It was observed that samples C1 and C4 have a type I adsorption-desorption isothermal of nitrogen, characteristic of microporous materials, and C2 and C3 have an isothermal type IV, characteristic of mesoporous materials.

After materials characterization, catalysts were used in the methoxylation of α -pinene. Catalyst C1 showed the highest activity from all the catalysts. However, sample C3 showed a higher activity than samples C2 and C4. Catalysts C1 and C2 had a selectivity for α -terpinyl methyl ether of 60% when a α -pinene conversion near to complete.

Keywords: methoxylation, α -pinene, activated carbon.

Simbologia e Notações

Sigla	Nome Completo
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
B.E.T	Brunauer-Emmet-Teller
TPD	Temperature Programmed Desorption
GC	Gas Chromatography
S_{BET}	Área de superfície determinada pelo modelo de B.E.T.
V_p	Volume de poros
V_{mic}	Volume de microporos
H_3PO_4	Ácido Fosfórico
BJH	Barrett, Joyner and Halenda
CHNS	Carbono, Hidrogénio, Azoto e Enxofre

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Simbologia e Notações	vi
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas.....	xii
Objectivos gerais do trabalho efectuado	xiii
1 Introdução	1
1.1 α -pineno	1
1.2 Reacção de Metoxilação do α -pineno	2
1.3 Catalisadores Heterogéneos como Ferramenta de uma Química Verde.....	3
1.4 Carvões Activados como Catalisadores	5
1.5 Métodos de Caracterização do Catalisador	8
1.5.1 Caracterização Textural dos Catalisadores.....	9
1.5.2 Caracterização Química.....	15
1.6 Método de Análise da Mistura Reaccional: Cromatografia Gasosa (GC)	17
2 Procedimento Experimental.....	18
2.1 Reagentes e Materiais.....	18
2.2 Condições Experimentais	18
2.2.1 Síntese dos carvões.....	18
2.2.2 Preparação dos Catalisadores	19
2.2.3 Caracterização dos Catalisadores	20
2.2.4 Ensaio Catalítico.....	21
3 Apresentação e Discussão de Resultados	23
3.1 Caracterização do Catalisador	23
3.1.1 Caracterização Textural	23
3.1.2 Análise Elementar	25
3.1.3 Dessorção a temperatura programada	25
3.2 Ensaio Catalítico	32

•	Efeito da Carga do Catalisador	34
•	Efeito da Concentração Inicial de α -pineno	37
•	Reutilização e Estabilidade Catalítica.....	41
3.3	Modelação Cinética	43
4	Conclusões Gerais e Perspectivas de Trabalho Futuro.....	49
5	Bibliografia	50
6	Anexos.....	52

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Fórmula de estrutura do α -pineno.....	1
Figura 1.2 – Produtos da reacção de metoxilação de α -pineno.....	2
Figura 1.3 - Representação esquemática da microestrutura de um carvão activado	6
Figura 1.4 - Representação esquemática da morfologia de um carvão activado	7
Figura 1.5 – Grupos funcionais existentes na superfície de um carvão	8
Figura 1.6 - Adsorção em multicamada	9
Figura 1.7 - Adsorção em monocamada.....	10
Figura 1.8 - Tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção. Adaptado de [10].	12
Figura 3.1 - Isotérmica de adsorção-dessorção de N ₂ dos catalisadores. C1(x); C2(▲); C3(■); C4(●).	23
Figura 3.2 – Distribuição do tamanho de poros, pelo método BJH. Estudo do efeito do tratamento de modificação do carvão mesoporoso. C0 (—); C2(—); C3(—).	24
Figura 3.3 - Perfis de TPD de CO e CO ₂ dos carvões C1, C2 e C3 e respectivas desconvoluções.	30
Figura 3.4 - Perfil de TPD do SO ₄ para o catalisador C3.....	32
Figura 3.5 – Actividades iniciais dos catalisadores utilizados na metoxilação de α -pineno. Estes valores correspondem à máxima taxa de reacção observada, calculada a partir da inclinação máxima da curva cinética de α -pineno. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; Carga de catalisador=0,2 g; Concentração inicial de α -pineno=0,059 mol/dm ³	32
Figura 3.6 - Conversão (%) de α -pineno versus tempo (h) na metoxilação de α -pineno. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; concentração inicial de α -pineno=0,059 mol/dm ³ ; carga de catalisador=0,2 g. (■) C1; (▲) C2; (x) C3; (♦) C4.	33
Figura 3.7 - Selectividade (%) para o éter α -terpenil-metílico versus conversão de α -pineno, na metoxilação de α -pineno. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; carga de catalisador=0,2 g; concentração inicial de α -pineno=0,059 mol/dm ³ . (■) C1; (▲) C2; (x) C3; (♦) C4.	34
Figura 3.8 – Conversão (%) de α -pineno versus tempo (h) na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C1. Estudo do efeito da carga de catalisador: (▲) m=0,4 g; (■) m=0,2 g; (♦) m= 0,1 g. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm ³	35
Figura 3.9 - Conversão (%) de α -pineno versus tempo (h) na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C2. Estudo do efeito da carga de catalisador: (▲) m=0,4 g; (■) m=0,2 g; (♦) m= 0,1 g. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm ³	35
Figura 3.10 - Conversão (%) de α -pineno versus tempo (h) na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C3. Estudo do efeito da carga de catalisador: (▲) m=0,4 g; (■) m=0,2 g; (♦) m= 0,1 g. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm ³	36

Figura 3.11 - Selectividade (%) para o éter α -terpenil-metílico versus conversão de α -pineno, na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C1. Estudo do efeito da carga de catalisador: (▲) m=0,4 g; (■) m=0,2 g; (♦) m= 0,1 g. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm ³	36
Figura 3.12 - Selectividade (%) para o éter α -terpenil-metílico versus conversão de α -pineno, na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C2. Estudo do efeito da carga de catalisador: (▲) m=0,4 g; (■) m=0,2 g; (♦) m= 0,1 g. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm ³	37
Figura 3.13 - Selectividade (%) para o éter α -terpenil-metílico versus conversão de α -pineno, na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C3. Estudo do efeito da carga de catalisador: (▲) m=0,4 g; (■) m=0,2 g; (♦) m= 0,1 g. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm ³	37
Figura 3.14 - Conversão (%) de α -pineno versus tempo (h) na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C1. Estudo do efeito da concentração inicial de α -pineno: (▲) C=0,059 mol/dm ³ ; (■) C=0,175 mol/dm ³ ; (♦) C= 0,231 mol/dm ³ . Condições de reacção: Temperatura=60 °C; carga de catalisador=0,2 g.	38
Figura 3.15 - Conversão (%) de α -pineno versus tempo (h) na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C2. Estudo do efeito da concentração inicial de α -pineno: (▲) C=0,059 mol/dm ³ ; (■) C=0,175 mol/dm ³ ; (♦) C= 0,231 mol/dm ³ . Condições de reacção: Temperatura=60 °C; carga de catalisador=0,2 g.	38
Figura 3.16 - Conversão (%) de α -pineno versus tempo (h) na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C3. Estudo do efeito da concentração inicial de α -pineno: (▲) C=0,059 mol/dm ³ ; (■) C=0,175 mol/dm ³ ; (♦) C= 0,231 mol/dm ³ . Condições de reacção: Temperatura=60 °C; carga de catalisador=0,2 g.	39
Figura 3.17 - Selectividade (%) para o éter α -terpenil-metílico versus conversão de α -pineno, na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C1. Estudo do efeito da concentração inicial de α -pineno: (▲) C=0,059 mol/dm ³ ; (■) C=0,175 mol/dm ³ ; (♦) C= 0,231 mol/dm ³ . Condições de reacção: Temperatura=60 °C; carga de catalisador=0,2 g.	40
Figura 3.18 - Selectividade (%) para o éter α -terpenil-metílico versus conversão de α -pineno, na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C2. Estudo do efeito da concentração inicial de α -pineno: (▲) C=0,059 mol/dm ³ ; (■) C=0,175 mol/dm ³ ; (♦) C= 0,231 mol/dm ³ . Condições de reacção: Temperatura=60 °C; carga de catalisador=0,2 g.	40
Figura 3.19 - Selectividade (%) para o éter α -terpenil-metílico versus conversão de α -pineno, na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C3. Estudo do efeito da concentração inicial de α -pineno: (▲) C=0,059 mol/dm ³ ; (■) C=0,175 mol/dm ³ ; (♦) C= 0,231 mol/dm ³ . Condições de reacção: Temperatura=60 °C; carga de catalisador=0,2 g.	41
Figura 3.20 - Conversão (%) de α -pineno versus tempo (h) na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C1. Reutilização e estabilidade catalítica: (■) 1ª utilização; (♦) 2ª utilização. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; carga de catalisador=0,2 g; concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm ³	42

Figura 3.21 - Actividades iniciais do catalisador C1 na metoxilação de α -pineno. Estes valores correspondem à máxima taxa de reacção observada, calculada a partir da inclinação máxima da curva cinética de α -pineno. Reutilização e estabilidade catalítica. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; carga de catalisador=0,2 g, concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm ³	42
Figura 3.22 – Selectividade (%) para o éter α -terpenil-metílico versus conversão de α -pineno, na presença do catalisador C1. Reutilização e estabilidade catalítica: (■) 1ª utilização; (♦) 2ª utilização. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; Carga de catalisador=0,2 g; Concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm ³	43
Figura 3.23 – Esquema representativo do consumo de α -pineno.....	44
Figura 3.24 – Modelação cinética dos resultados experimentais para o catalisador C1. Condições experimentais: T=60 °C; concentração inicial de α -pineno=0,059 mol/dm ³ ; carga de catalisador=0,2g. (♦) α -pineno; (●) éter α -terpenil-metílico; (▲) HM; (■) HB; (x) EB; (x) EM.....	46
Figura 3.25 - Modelação cinética dos resultados experimentais para o catalisador C2. Condições experimentais: T=60 °C; concentração inicial de α -pineno=0,059 mol/dm ³ ; carga de catalisador=0,2g. (♦) α -pineno; (●) éter α -terpenil-metílico; (▲) HM; (■) HB; (x) EB; (x) EM.....	46
Figura 3.26 - Modelação cinética dos resultados experimentais para o catalisador C3. Condições experimentais: T=60 °C; concentração inicial de α -pineno=0,059 mol/dm ³ ; carga de catalisador=0,2g. (♦) α -pineno; (●) éter α -terpenil-metílico; (▲) HM; (■) HB; (x) EB; (x) EM.....	47
Figura 3.27 - Modelação cinética dos resultados experimentais para o catalisador C4. Condições experimentais: T=60 °C; concentração inicial de α -pineno=0,059 mol/dm ³ ; carga de catalisador=0,2g. (♦) α -pineno; (●) éter α -terpenil-metílico; (▲) HM; (■) HB; (x) EB; (x) EM.....	47

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Decomposição dos grupos funcionais de oxigénio por TPD [6].	16
Tabela 2.1 - Programa de temperaturas utilizado na calcinação do xerogel (Secagem)	19
Tabela 2.2 - Programa de temperaturas utilizado na calcinação do xerogel (Pirólise)	19
Tabela 2.3 - Condições dos ensaios catalíticos efectuados	21
Tabela 2.4 - Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa	22
Tabela 3.1 - Caracterização textural dos catalisadores	24
Tabela 3.2 - Resultados da análise elementar às amostras de catalisador	25
Tabela 3.3 - Quantidades de grupos funcionais presentes nos carvões obtidas por TPD	31
Tabela 3.4 – Valores dos parâmetros cinéticos obtidos por ajuste do modelo aos valores experimentais.	48
Tabela 6.1 – Resultados experimentais apresentados na Figura 3.5.	52
Tabela 6.2 – Resultados experimentais apresentados na Figura 3.21	52
Tabela 6.3 – Resultados experimentais apresentados na Figura 3.6 e na Figura 3.7.	53
Tabela 6.4 – Resultados experimentais apresentados na Figura 3.8 e na Figura 3.11	54
Tabela 6.5 – Resultados experimentais apresentados na Figura 3.9 e na Figura 3.12.	55
Tabela 6.6 – Resultados experimentais apresentados na Figura 3.10 e na Figura 3.13	56
Tabela 6.7 – Resultados experimentais apresentados na Figura 3.14 e na Figura 3.17.	57
Tabela 6.8 – Resultados experimentais apresentados na Figura 3.15 e na Figura 3.18.	58
Tabela 6.9 – Resultados experimentais apresentados na Figura 3.16 e na Figura 3.19	59
Tabela 6.10 – Resultados experimentais apresentados na Figura 3.20 e na Figura 3.22.	60

Objectivos gerais do trabalho efectuado

Este trabalho teve como objectivo estudar a metoxilação de α -pineno a éter α -terpenil-metílico, na presença de catalisadores heterogéneos. Os catalisadores utilizados foram carvões activados com grupos funcionais na sua superfície, tais como grupos carboxílicos e grupos sulfónicos. Estes catalisadores têm como vantagens, relativamente aos catalisadores líquidos, serem menos prejudiciais ao ambiente, poderem ser facilmente separados da fase líquida e poderem ser reutilizados.

Os catalisadores preparados foram caracterizados com recurso a diferentes técnicas, nomeadamente dessorção a temperatura programada (TPD), isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77K e análise elementar.

De forma a optimizar as condições da reacção foi estudado o efeito de diferentes parâmetros, tais como a concentração inicial de α -pineno ($C=0,059 \text{ mol.dm}^{-3}$, $C=0,175 \text{ mol.dm}^{-3}$, $C=0,231 \text{ mol.dm}^{-3}$) e a massa de catalisador ($m=0,1 \text{ g}$, $m=0,2 \text{ g}$, $m=0,4 \text{ g}$) na conversão de α -pineno e na selectividade para o éter α -terpenil-metílico.

No sentido de estudar a estabilidade catalítica de uma das amostras com a actividade mais elevada, foi efectuado um segundo ensaio com o mesmo catalisador nas mesmas condições, permitindo avaliar a capacidade de reutilização do catalisador.

1 Introdução

1.1 α -pineno

O α -pineno é um composto orgânico, da classe dos terpenos, que pode ser encontrado na fracção monoterpénica dos óleos essenciais de várias espécies de árvores coníferas, como o pinheiro. Pode também ser encontrado no óleo essencial de alecrim e em resinas de eucalipto. A sua designação IUPAC é 2,2,6-trimetilbíciclo [3.1.1] hepta-2-eno [2]-[3].

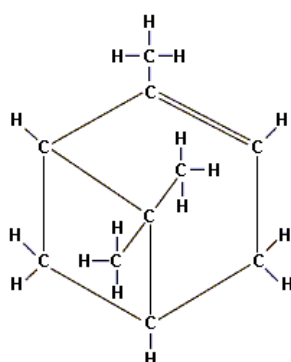


Figura 1.1 - Fórmula de estrutura do α -pineno

O α -pineno é um dos isómeros do pineno. Ambos os enantiómeros do α -pineno podem ser encontrados na natureza, sendo que o (1S,5S) ou (-)- α -pineno é mais comum nos pinheiros europeus e o (1R,5R) ou (+)- α -pineno é mais comum no norte da América. A mistura racémica dos dois enantiómeros está presente em alguns óleos essenciais, tais como o óleo de eucalipto.

Este alceno é uma matéria-prima renovável e de baixo custo, logo sustentável e versátil. Portugal é um dos principais produtores mundiais de α -pineno, devido à vasta área de pinheiros da espécie *Pinus Pinaster* que possui [1]-[3].

O α -pineno é o principal constituinte da aguarrás, pode ser utilizado como solvente ou como aroma/fragrância e pode ser transformado noutros terpenos, aumentando a sua gama de aplicações [3]-[4].

Com o objectivo de valorizar o α -pineno, têm sido estudadas diferentes reacções do mesmo, nomeadamente, hidratação, isomerização, oxidação, acetoxilação e metoxilação, entre outras [3].

1.2 Reacção de Metoxilação do α -pineno

O produto principal da metoxilação do α -pineno é o éter α -terpenil-metílico. Este composto possui um odor a toranja e pode ser usado como fragrância/aroma e como aditivo nas indústrias farmacêutica e alimentar [1].

Para além do éter α -terpenil-metílico são formados os seguintes subprodutos: éter γ -terpenil-metílico, éter β -terpenil-metílico, terpinoleno, limoneno, éter endo-bornilo-metílico, éter β -fenchil-metílico, éter exo-bornilo-metílico, borniloeno e canfeno [1].

A metoxilação de α -pineno pode dar-se por duas vias distintas, sendo que uma resulta em produtos bicíclicos e a outra em produtos monocíclicos.

Esta reacção inicia-se com a protonação da ligação dupla do α -pineno (1), de maneira a formar o ião pinanilo (A). Este ião pode, por sua vez, rearranjar-se para dar origem aos iões bornilo (B) e terpenilo (C). O ião bornilo pode, então, perder um protão e formar bornileno (10). Em alternativa, pode ser isomerizado, originando canfeno (11). Após adição de metanol, o ião bornilo pode formar éter endo-bornil-metílico, éter β -fenchil-metílico e éter exo-bornil-metílico (7-9). O ião terpenilo pode, por sua vez, perder um protão e formar limoneno (5-6). Após adição de metanol formam-se éter α -terpenil-metílico, éter γ -terpenil-metílico e éter β -terpenil-metílico (1-3) [1].

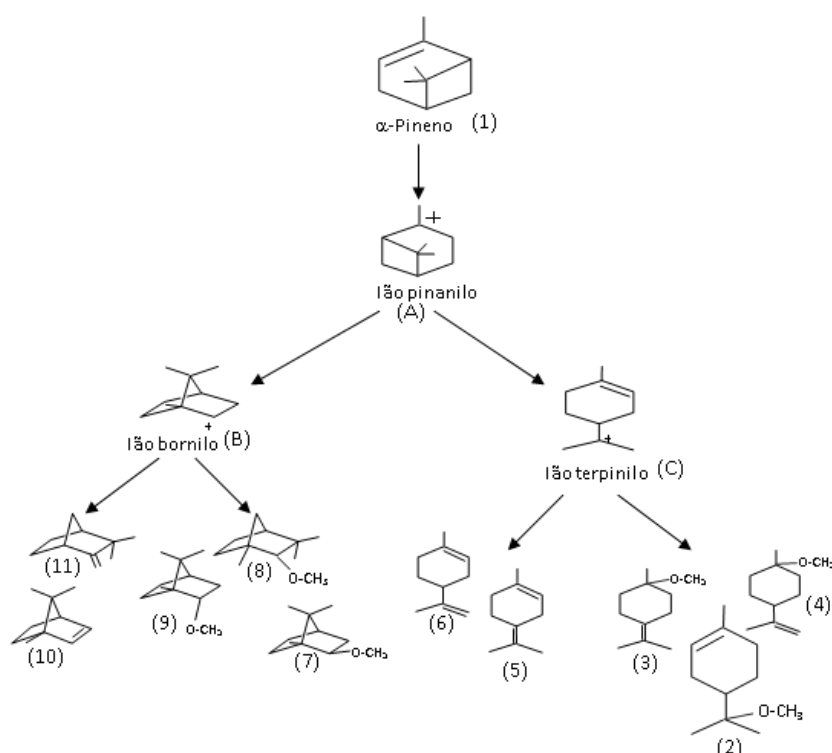


Figura 1.2 – Produtos da reacção de metoxilação de α -pineno

A metoxilação do α -pineno é normalmente realizada na presença de catalisadores inorgânicos como o ácido sulfúrico. Porém, os catalisadores sólidos possuem diversas vantagens relativamente aos catalisadores líquidos: são menos prejudiciais para o meio ambiente, podem ser facilmente separados da fase líquida e podem ser reutilizados [1].

1.3 Catalisadores Heterogéneos como Ferramenta de uma Química Verde

Apesar dos inúmeros benefícios que a indústria química providenciou ao mundo ao longo dos anos (nomeadamente, o desenvolvimento da indústria farmacêutica), esta está, desde sempre, associada à origem de graves problemas ambientais, e é vista como uma das principais causas de poluição a nível mundial. Apesar de a indústria química não ter a intenção de causar danos ambientais e na saúde pública, estes efeitos acabaram por surgir, muito por culpa da falta de conhecimentos que se verificava na altura, uma vez que se ignoravam quais podiam ser as consequências a longo prazo, partindo-se do pressuposto que os princípios adaptados eram seguros.

Em 1987, a Comissão do Ambiente e Desenvolvimento das Nações Unidas lançou o debate sobre este tema e, desde então, tem vindo a crescer, por parte de governos, organizações não-governamentais, diversos sectores da indústria e da sociedade em geral, a preocupação em atingir os objectivos de um desenvolvimento sustentável.

No início dos anos 90, a Environmental Protection Agency (EPA) criou o termo “Química Verde” para definir uma área com o objectivo de promover tecnologias químicas inovadoras que reduzam ou eliminem a utilização ou geração de substâncias perigosas, na produção e aplicação de produtos químicos. Em 1998, Paul Anastas e John Warner publicaram os doze princípios da química verde, que contribuíram fortemente para que a química verde fosse reconhecida como uma cultura e metodologia para alcançar a sustentabilidade. Estes princípios são:

1. **Prevenção** – É mais barato evitar a formação de resíduos tóxicos do que tratá-los depois de serem produzidos;
2. **Eficiência Atómica** – As metodologias sintéticas devem ser desenvolvidas de forma a incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes no produto final;
3. **Síntese Segura** – Devem desenvolver-se metodologias sintéticas que utilizem e gerem substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana e para o ambiente;
4. **Desenvolvimento de Produtos Seguros** – Devem procurar desenvolver-se produtos que, após realizarem a função desejada, não causem danos ao ambiente;

5. **Utilização de Solventes e Auxiliares Seguros** – A utilização de substâncias auxiliares como solventes, agentes de purificação e secantes, deve ser evitada ao máximo; quando inevitável a sua utilização, estas substâncias devem ser inócuas ou facilmente reutilizáveis;
6. **Busca pela Eficiência Energética** – É necessário considerar os impactos ambientais e económicos causados pela geração da energia utilizada num processo químico. É fundamental desenvolver processos que ocorram a temperatura e pressão normais;
7. **Utilização de Fontes de Matéria-Prima Renováveis** – Deve dar-se prioridade à utilização de biomassa como matéria-prima aquando do desenvolvimento de novas tecnologias e processos;
8. **Evitar a Formação de Derivados** – Devem ser evitados processos que envolvam intermediários com grupos bloqueadores, protecção/desprotecção, ou qualquer modificação temporária da molécula por processos físicos e/ou químicos;
9. **Catálise** – Devem utilizar-se catalisadores (tão selectivos quanto possível) em substituição aos reagentes estequiométricos;
10. **Produtos Degradáveis** – Os produtos químicos devem ser projectados de forma a serem biocompatíveis. Após a sua utilização, não devem permanecer no ambiente, mas sim ser degradados em produtos inócuos;
11. **Análise em Tempo Real para Prevenção da Poluição** – Deverá viabilizar-se a monitorização e controlo em tempo real dentro do processo. Deve prever-se a possibilidade de formação de substâncias tóxicas;
12. **Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes** – A escolha das substâncias, bem como a sua utilização num processo químico, devem procurar a minimização do risco de acidentes como vazamentos, incêndios e explosões.

A catálise é, portanto, uma área de grande interesse a nível industrial, e que se tem vindo a desenvolver ao longo dos anos. Os catalisadores têm sido estudados detalhadamente, tendo sido desenvolvidos novos e importantes catalisadores, mais selectivos e eficientes e que conduzam a um mínimo de resíduos químicos, de forma a satisfazer as necessidades da indústria química em reduzir o seu impacto ambiental. Um dos principais objectivos da catálise é, desta forma, produzir compostos com o maior rendimento e com a maior selectividade possíveis, evitando a formação de subprodutos indesejáveis. Com uma escolha cuidadosa e um desenvolvimento atento dos catalisadores, poderá ser possível obter processos onde não ocorra geração de resíduos. A utilização de catalisadores pode, ainda, contribuir para a eliminação do uso de solventes prejudiciais ao meio ambiente e para a diminuição da formação de derivados, levando a uma melhor economia do processo. Outro aspecto muito importante é a vida útil do catalisador, que em muitos casos é consideravelmente superior à duração do ciclo reaccional.

Os catalisadores podem ser divididos em duas grandes categorias, catalisadores homogéneos e catalisadores heterogéneos, dependendo da forma como actuam circunscritos a uma única

fase ou distribuídos na interface presente entre as fases constituintes de um sistema reactivo, respectivamente [5].

Os catalisadores homogéneos podem ser facilmente adicionados ao sistema reaccional, mas são de difícil remoção, o que constitui uma desvantagem. Mais ainda, os processos de extracção dos catalisadores podem destruí-los [3] [5].

Os catalisadores heterogéneos, por sua vez, possuem a grande vantagem de serem facilmente separados do meio reaccional, o que simplifica a purificação do produto final, reduzindo a quantidade de energia utilizada e de resíduos produzidos [6]. Estes catalisadores possuem ainda a particularidade de poderem ser regenerados e reutilizados diversas vezes, e apresentam elevados valores de actividade, selectividade e consequente eficiência global do processo, levando a tecnologias de produção mais limpas. Devido à sua longa vida catalítica e à sua elevada estabilidade térmica, os catalisadores heterogéneos podem ser utilizados em operações tanto na fase líquida como na fase gasosa [3].

1.4 Carvões Activados como Catalisadores

O carbono é um material extremamente versátil no que diz respeito aos processos tecnológicos. Esta versatilidade deve-se principalmente ao facto de os átomos de carbono se ligarem entre si formando estruturas lineares, planares e tetraédricas, produzindo materiais com uma vasta variedade de propriedades. Há várias décadas que diversos materiais de carbono, tais como carvões activados, negro de fumo e grafite, têm sido utilizados como catalisadores ou suportes catalíticos em catálise heterogénea [8].

Para além da purificação de gases e do tratamento de águas, os carvões activados têm sido utilizados como suporte de metais (Pt, Pd, entre outros), sendo estes catalisadores utilizados em diversos processos, tais como hidrogenações alifáticas e aromáticas, epoxidação de olefinas, hidrodesulfurização de fracções petrolíferas, reacções de oxidação e catálise ambiental. Os carvões activados têm ainda sido utilizados como catalisadores heterogéneos em diversas reacções de desidrogenação oxidativa de álcoois, n-butano e etilbenzeno. Mais recentemente, os carvões activados têm sido utilizados como suporte de complexos de metais de transição, que podem ser imobilizados no referido suporte por impregnação ou por fixação química (ancoragem), sendo posteriormente utilizados como catalisadores em diversas reacções [1]-[4].

Para se obter um carvão activado é necessário um precursor, ou seja, um material com elevado teor de carbono, que é utilizado como matéria-prima. Os precursores orgânicos mais utilizados são: cascas de coco, arroz e nozes, madeiras, ossos de animais, caroços de pêssgo, damasco, amêndoa, ameixa e azeitona e grão de café, entre outros, sendo os materiais lenho-celulósicos os mais utilizados [7]. Podem ainda ser utilizados como precursores

materiais poliméricos. De um modo geral, a escolha da matéria-prima assenta em dois factores principais: a disponibilidade e o custo. Contudo, há outros factores a ter em conta, nomeadamente: o baixo conteúdo de matéria inorgânica (cinza), a facilidade de activação, a elevada razão carbono fixo/cinza e a baixa degradação durante o armazenamento [4][8].

Uma das principais características dos carvões activados é a sua estrutura muito heterogénea, no que diz respeito quer à sua geometria quer à sua composição química, sendo que a heterogeneidade geométrica advém das diferenças entre o tamanho e a forma dos poros (os carvões activados possuem uma estrutura porosa mais desordenada que a da grafite, apresentando cristalites) e a heterogeneidade química é devida à presença de diferentes grupos funcionais na sua superfície, principalmente grupos oxigenados que se localizam na periferia da estrutura gráfica. Desta forma, ambas as heterogeneidades, geométrica e química, contribuem para as propriedades específicas dos carvões, que estão intimamente ligadas ao método de preparação utilizado, bem como ao precursor escolhido. Assim sendo, as características texturais dos carvões resultam directamente da escolha do método de síntese e activação [4][8].

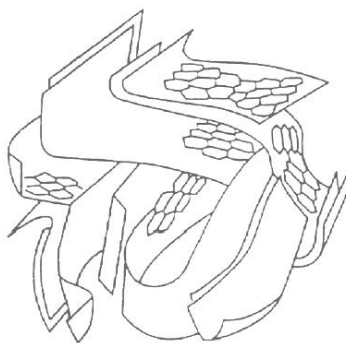


Figura 1.3 - Representação esquemática da microestrutura de um carvão activado [8]

Os poros dos carvões activados podem ser classificados, de acordo com as suas dimensões, e segundo a classificação IUPAC, em três grupos principais: microporos, mesoporos e macroporos. Os microporos possuem um diâmetro médio inferior a 2 nm, contribuindo para a maioria da área superficial. Devido à sobreposição dos potenciais de adsorção de paredes opostas, os microporos são preenchidos a pressões relativas baixas. Já os mesoporos possuem um diâmetro médio entre 2 nm e 50 nm e são importantes para a adsorção de moléculas grandes. Permitem ainda que os reagentes cheguem aos microporos, sendo por isso denominados poros de transporte. Por sua vez, os macroporos possuem um diâmetro médio superior a 50 nm e a sua função é servir de meio de transporte das moléculas até aos poros mais pequenos situados no interior do carvão. Estes poros apresentam uma área superficial reduzida, não podendo ser preenchidos por condensação capilar [8].

A Figura 1.4 mostra a representação esquemática dos vários tamanhos de poros.

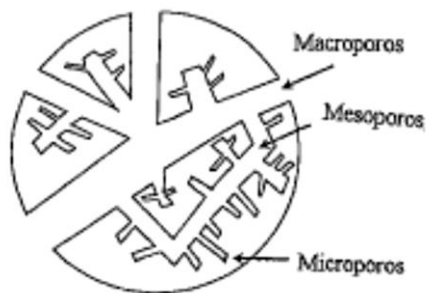


Figura 1.4 - Representação esquemática da morfologia de um carvão activado [8]

A distribuição do tamanho de poros é uma característica fundamental neste tipo de catalisadores. Se a estrutura do carvão for demasiado microporosa, e se os centros activos se localizarem nos microporos, as moléculas maiores poderão não ter acesso aos mesmos, não ocorrendo, por isso, reacção. Como tal, é necessário garantir que a distribuição de poros (micro, meso e macro) é adequada à reacção pretendida, sendo por isso da máxima importância escolher cuidadosamente o método de síntese, o material precursor e as condições de activação dos carvões [8].

A superfície dos carvões apresenta diferentes grupos funcionais contendo oxigénio, que dependem do material de partida utilizado e do processo de activação. Com recurso a tratamentos químicos e térmicos, é possível modificar a natureza e concentração destes grupos. A oxidação da superfície pode ser feita em fase gasosa ou líquida, usando diferentes compostos, consoante os grupos oxigenados que se pretende aumentar. Assim, entre os tratamentos referidos encontram-se tratamentos com soluções aquosas de agentes oxidantes (nomeadamente ácido nítrico, peróxido de hidrogénio, hipoclorito de sódio) e aquecimento a temperatura elevada na presença de gases oxidantes (como, por exemplo, oxigénio molecular, ozono, óxido nítrico, óxido nitroso, dióxido de carbono). O aquecimento em atmosfera inerte pode ser utilizado para remover selectivamente alguns desses grupos funcionais [4][8].

Na Figura 1.5 apresenta-se a esquematização de alguns grupos funcionais presentes na superfície de um carvão.

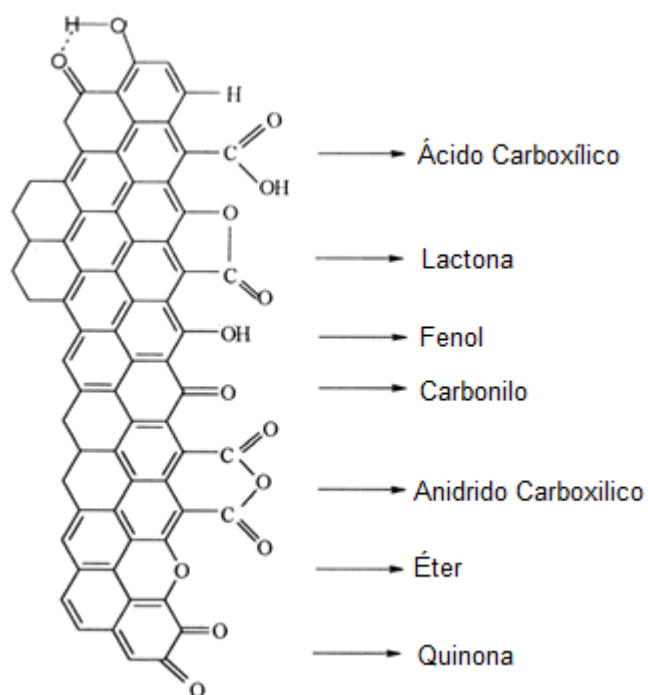


Figura 1.5 – Grupos funcionais existentes na superfície de um carvão [8]

Além dos grupos funcionais apresentados na Figura 1.5, é possível introduzir outras funcionalidades na superfície dos carvões, tais como grupos sulfónicos.

Os grupos sulfónicos possuem um forte carácter hidrofílico. A introdução de grupos sulfónicos na superfície dos materiais leva a um aumento da concentração de grupos de superfície ácidos. Estes grupos funcionais conferem estabilidade, solubilidade considerável e também uma forte acidez superficial. A sua forte actividade conduz a uma melhoria significativa da actividade catalítica dos carvões activados [9][10].

1.5 Métodos de Caracterização do Catalisador

Os métodos de caracterização dos carvões oxidados e funcionalizados com grupos sulfónicos têm como objectivo determinar as características texturais e químicas da sua superfície. Para a caracterização textural dos carvões utilizados determinou-se a sua área superficial e o seu volume poroso. No que diz respeito à caracterização química, determinou-se a composição química da superfície, identificando e quantificando os grupos de superfície.

1.5.1 Caracterização Textural dos Catalisadores

A distribuição do tamanho de poros é uma característica muito importante. Como tal é necessário caracterizar a estrutura porosa dos carvões activados, sendo que existem, para isso, diversas técnicas, das quais se destaca a adsorção física de gases.

A caracterização textural é fundamental no que diz respeito a compreender o comportamento cinético do catalisador, ou seja a actividade catalítica, e exige a determinação dos seguintes parâmetros:

- Área específica;
- Volume específico de poros;
- Porosidade e distribuição do tamanho de poros.

1.5.1.1 Adsorção

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenómeno pelo qual as moléculas de um fluido (líquido ou gás) se fixam sobre uma superfície sólida, formando uma ou mais camadas na superfície. A dessorção, por sua vez, é o fenómeno inverso da adsorção, ou seja, remove as moléculas da superfície. Assim sendo, a adsorção está directamente ligada à tensão superficial, e a intensidade com que ocorre depende da temperatura, da concentração da substância adsorvida (adsorvato) e do estado de agregação do adsorvente, entre outros.

De acordo com a natureza das forças envolvidas, é possível distinguir dois tipos de adsorção: adsorção física e adsorção química.

- **Adsorção Física**

A adsorção física é um processo reversível que envolve forças de van der Waals e onde não ocorre alteração química das moléculas adsorvidas, pelo que o calor de adsorção é relativamente pequeno (da ordem de grandeza dos calores de condensação). Neste tipo de adsorção, podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, sendo que a força de adsorção diminui com o aumento do número de camadas [11].

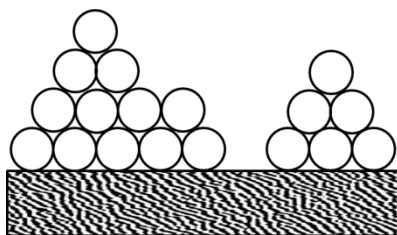
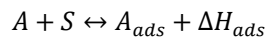


Figura 1.6 - Adsorção em multicamada

A energia envolvida na adsorção física não é suficiente para provocar quebra de ligações nas moléculas. Verifica-se que estas mantêm a sua identidade na adsorção física:



Equação 1.1

Em que A é a molécula da espécie gasosa, S o ponto de adsorção da superfície, A_{ads} a espécie adsorvida e ΔH_{ads} a energia envolvida.

- **Adsorção Química**

Na adsorção química as moléculas fixam-se à superfície, ocorrendo a formação de ligações químicas (geralmente covalentes), pelo que o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reacção. Neste caso forma-se uma única camada molecular adsorvida, denominada monocamada ou camada monomolecular, e a força de ligação diminui com o aumento da extensão de superfície ocupada [11].

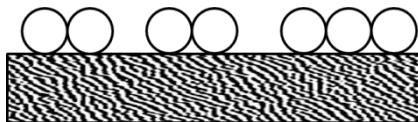
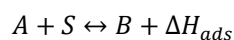


Figura 1.7 - Adsorção em monocamada

Uma molécula que sofra adsorção química pode perder a sua identidade, pelo que este tipo de adsorção pode ser considerado irreversível:



Equação 1.2

Em que A é a molécula da espécie gasosa, S o ponto de adsorção da superfície, B a espécie formada pela ligação química entre a molécula A e S, e ΔH_{ads} a energia envolvida.

Na adsorção química, a taxa de adsorção de uma molécula depende da energia química e da energia de activação, enquanto que na adsorção física apenas a porosidade poderá influenciar esta taxa, tornando-a mais lenta [3].

A adsorção química pode ser dissociativa ou não dissociativa, consoante a molécula seja adsorvida com dissociação em dois ou mais fragmentos que se ligam à superfície ou sem fragmentação, respectivamente [11].

1.5.1.2 Isotérmicas de Adsorção para Sistemas Gás-sólido

A caracterização físico-química microestrutural é fundamental no que toca a compreender o comportamento adsorvente de um sólido. Esta exige a determinação de vários parâmetros, nomeadamente: área específica, volume de poros e diâmetro médio dos poros. Assim, a construção de uma isotérmica de adsorção torna-se fundamental, uma vez que revela diversos detalhes e características do material.

A determinação experimental de isotérmicas de adsorção pode ser feita por métodos estáticos ou dinâmicos, sendo necessário, em ambos os casos, desgasificar o sólido por aquecimento com evacuação. A quantidade adsorvida pode exprimir-se em diferentes unidades, sendo a mais comum moles por grama de sólido desgasificado (n^a) [11].

A isotérmica de adsorção relaciona, a temperatura constante, a quantidade molar de um gás (n) adsorvida ou dessorvida por um sólido em função da pressão ou concentração de um gás [3]. Graficamente, as isotérmicas representam n^a em função da pressão relativa (p/p_0), em que p_0 é a pressão de saturação da substância adsorvida à temperatura do ensaio, ou, quando a determinação é feita a temperatura superior à crítica, em função da pressão (p) [11].

Quando se atinge o valor de $p/p_0=1$, procede-se à obtenção da isotérmica de dessorção, que consiste em eliminar, por recurso a vácuo, uma certa quantidade do gás do sistema e aguardar que ocorra um novo equilíbrio [3].

Existem vários mecanismos pelos quais um sólido pode reter um vapor, dependendo estes da porosidade do sólido. A análise de diversos resultados experimentais permite classificar as isotérmicas de equilíbrio de adsorção em seis tipos característicos, sendo que cada tipo de isotérmica está associado a um determinado mecanismo [11] (Figura 1.8).

Em todos os casos, observa-se um aumento gradual da quantidade de vapor adsorvido com o aumento da sua pressão parcial, sendo que, para um dado valor de p/p_0 , há a formação de uma monocamada, seguindo-se a formação de multicamadas e, por fim, a eventual formação de uma fase condensada.

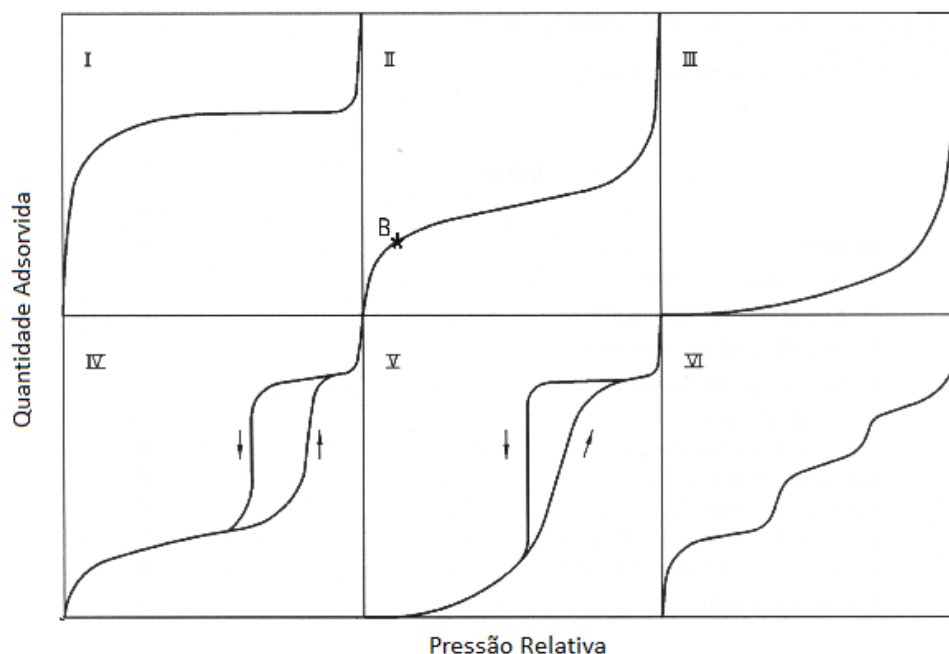


Figura 1.8 - Tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção. Adaptado de [12].

As isotérmicas do tipo I, também designadas por isotérmicas de Langmuir, são isotérmicas características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, como é o caso dos zeólitos e dos carvões activados, por exemplo. Para estas isotérmicas, a quantidade adsorvida tende para um valor limite quando p/p_0 tende para um, sendo que esse valor irá depender do volume de microporos, ou seja, há um limite de saturação finito correspondente ao preenchimento completo dos microporos.

Por sua vez, nas isotérmicas dos tipos II e III, a quantidade adsorvida tende para infinito quando p/p_0 tende para um, ou seja, são características de adsorventes com uma ampla gama de poros, já que a quantidade adsorvida tende para um valor muito elevado. Estas isotérmicas correspondem à adsorção em múltiplas camadas sobrepostas e ocorrem em sólidos não porosos e macroporosos.

As isotérmicas dos tipos IV e V apresentam um patamar bem definido para valores de p/p_0 próximos de um, e indicam a ocorrência do fenómeno de condensação capilar. Nestas isotérmicas a quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito (patamar), que corresponde ao enchimento completo de todos os poros com adsorvido no estado líquido. Nestas isotérmicas verifica-se a ocorrência de histereses, em que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção. Estas isotérmicas são características de materiais mesoporosos.

Nas isotérmicas do tipo VI, verifica-se a ocorrência de degraus, geralmente característicos de superfícies uniformes e não porosas, sendo que representam uma adsorção camada a camada. A altura de cada degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada monocamada adsorvida.

As isotérmicas dos tipos III e V não são muito frequentes, e são características de interações gás-sólido fracas.

1.5.1.3 Adsorção de N₂ a 77K

A obtenção da isotérmica de adsorção de N₂ a 77K é uma técnica de caracterização textural utilizada na determinação de vários parâmetros quantitativos que caracterizam a estrutura porosa de um adsorvente. Dois desses parâmetros são a área específica (ou área de B.E.T.) e o volume poroso. Quando a adsorção de azoto a 77K resulta numa isotérmica do tipo II ou IV é possível aplicar a equação de B.E.T., não sendo, no entanto, recomendada para sólidos de área específica muito baixa (menor que 5 m²g⁻¹) [3].

- **Determinação da Área de BET**

O método de B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller) foi desenvolvido com o objectivo de descrever quantitativamente a adsorção física de vapores, admitindo um equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção, sem descartar a possibilidade de ocorrer formação de multicamadas adsorvidas [11]. Esta dedução assenta nas seguintes hipóteses:

- Em cada camada, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção;
- O calor de adsorção a partir da segunda camada é constante e igual ao calor de condensação do vapor;
- Quando $p=p_0$ o vapor condensa como um líquido ordinário e o número de camadas adsorvidas é infinito.

Desta forma, é possível obter a equação de B.E.T. na forma linear:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n^a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c-1}{n_m^a c} \frac{p}{p_0}$$

Equação 1.3

Em que p é a pressão de equilíbrio, p_0 é a pressão de saturação, n^a é a quantidade adsorvida à pressão p , n_m^a é a capacidade da monocamada (quantidade adsorvida necessária para cobrir a

superfície com uma camada monomolecular; obtida a partir da isotérmica de adsorção física determinada experimentalmente) e c é a constante de B.E.T.

Esta equação descreve bem as isotérmicas experimentais numa gama restrita de pressões relativas, que varia de caso para caso, mas que se encontra geralmente no intervalo $0,05 < p/p_0 < 0,30$ [11].

Dado que as isotérmicas do tipo IV estão associadas ao fenómeno de condensação capilar em mesoporos, e uma vez que esta ocorre apenas para pressões relativas maiores que o limite superior da gama de validade da equação B.E.T., conclui-se que também pode ser aplicada a este tipo de isotérmicas, desde que respeite a gama de validade [11].

A representação gráfica da equação de B.E.T. permite determinar o número de moles adsorvidas na monocamada (n_m) e a constante de B.E.T. (c), através dos valores do declive e da ordenada na origem da recta ajustada aos valores experimentais.

Desta forma, a área específica, ou área de B.E.T., de um sólido poderá ser obtida pela seguinte equação:

$$S_{BET} = n_m^a N_A a_m$$

Equação 1.4

Em que N_A é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a_m é a área ocupada pela molécula de adsorvido (para o azoto $a_m = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$) e n_m^a é a capacidade da monocamada (mol g^{-1}).

- **Determinação do Volume Poroso, V_p**

O volume poroso é outro parâmetro importante na caracterização de materiais adsorventes. Como já foi referido, o patamar bem definido apresentado pelas isotérmicas dos tipos IV e V é indicador da ocorrência de condensação capilar, sendo que o patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com adsorvido no estado líquido. Assim sendo, o volume total de poros pode ser estimado pela regra de Gurvitsch, que converte a quantidade máxima adsorvida (n_{sat}^a) lida no patamar, em volume de líquido:

$$V_p = n_{sat}^a \times V_M^l$$

Equação 1.5

Em que V_M^l é o volume molar do adsorvido no estado líquido.

1.5.2 Caracterização Química

1.5.2.1 TPD

Tradicionalmente na dessorção a temperatura programada (TPD) a amostra previamente saturada com um gás reactivo é submetida a um aumento de temperatura constante e programado, e varrida por uma corrente de gás inerte (hélio, árgon ou azoto). A superfície da amostra dessorve o gás, previamente quimissorvido, sendo este processo monitorizado por um detector adequado. São então medidas as pressões parciais dos átomos e moléculas presentes na amostra por espectroscopia de massa ou condutividade térmica, por exemplo [14]-[15].

Na caracterização química da superfície de carvão activado, esta técnica é aplicada sem que seja necessário adsorver um gás reactivo. Os grupos na superfície da amostra vão decompor-se em CO e CO₂ à medida que a temperatura do ensaio aumenta, os quais são detectados por espectroscopia de massa. A interpretação dos perfis térmicos de dessorção (número de picos e temperatura de dessorção, entre outros) fornece informação (quantitativa e qualitativa) útil acerca dos grupos funcionais presentes no material analisado, sendo a análise quantitativa feita através da desconvolução dos espectros de TPD obtidos, cujo ajuste é feito através da curva gaussiana múltipla [8].

Não existe um consenso geral no que diz respeito à atribuição dos picos obtidos por TPD a grupos de superfície específicos, uma vez que as temperaturas dos picos podem ser afectadas pela textura do material, a velocidade de aquecimento e a geometria do sistema experimental. Contudo, é possível estabelecer algumas tendências gerais, nomeadamente:

- O espectro de CO₂ é, geralmente, decomposto em duas contribuições que correspondem a ácidos carboxílicos (temperaturas mais baixas) e lactonas (temperaturas mais elevadas);
- Os anidridos carboxílicos decompõem-se em CO e CO₂, simultaneamente, à mesma temperatura;
- O espectro de CO inclui as contribuições de fenóis, carbonilos, éteres e quinonas.

Após o ajuste da curva gaussiana múltipla, a quantidade de cada grupo funcional presente é determinada através da área abaixo da curva, na gama de temperatura correspondente ao grupo em questão [8].

A Tabela 1.1 mostra os produtos de decomposição de cada grupo funcional oxigenado bem como os respectivos intervalos de temperatura.

Tabela 1.1 - Decomposição dos grupos funcionais de oxigénio por TPD [8].

Grupo Funcional	Produtos de Decomposição	Temperatura Mínima de Decomposição (K)	Temperatura Máxima de Decomposição (K)
Ácido Carboxílico	CO ₂	523	523
		373	673
		473	573
Lactona	CO ₂	900	900
		623	673
		463	923
Fenol	CO	873	973
Carbonilo	CO	973	1253
		1073	1173
Anidrido Carboxílico	CO + CO ₂	873	873
		900	900
		623	673
Éter	CO	973	973
Quinona	CO	973	1253
		1073	1173

A oxidação em fase gasosa ou em fase líquida permite aumentar a concentração de grupos superficiais de oxigénio, enquanto o aquecimento sob atmosfera inerte permite remover selectivamente alguns destes grupos [8].

1.5.2.2 *Análise Elementar*

A análise elementar é um método que permite determinar a quantidade (normalmente em percentagem mássica) de um elemento num composto e, consequentemente, a sua fórmula empírica [16].

A análise elementar baseia-se na oxidação dos compostos orgânicos a alta temperatura, convertendo os elementos de interesse em moléculas gasosas [3]. O tipo de análise elementar mais comum é a análise CHNS (Carbono, Hidrogénio, Azoto e Enxofre) [16]. Para a determinação das quantidades destes elementos procede-se à combustão da amostra a altas temperaturas (geralmente 1473 K), na presença de uma corrente de oxigénio, sendo posteriormente analisados os compostos resultantes dessa combustão. Como resultado da combustão completa na presença de excesso de oxigénio obtêm-se os seguintes compostos:

- Dióxido de carbono (resultante de todos os compostos de carbono presentes na amostra);
- Vapor de água (resultante de hidrogénio);
- Dióxido de enxofre (resultante dos átomos de enxofre).

A determinação da quantidade de azoto é feita por redução dos átomos de azoto a N_2 por limalhas de cobre. Na maioria dos casos, a quantidade de oxigénio é determinada pela diferença entre 100% e as percentagens dos restantes compostos [8].

1.6 Método de Análise da Mistura Reaccional: Cromatografia Gasosa (GC)

A cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos por duas fases: a fase estacionária e a fase móvel [3].

Na cromatografia gasosa, a amostra é transportada por uma corrente de gás através de uma coluna empacotada com um sólido recoberto com uma película de um líquido. Devido à sua simplicidade, sensibilidade e efectividade para separar os componentes de misturas, a técnica de GC é uma das ferramentas mais importantes a nível da química [3].

2 Procedimento Experimental

2.1 Reagentes e Materiais

Os reagentes utilizados para a execução deste trabalho foram os seguintes:

- Resorcinol (Fluka, 98%);
- Carbonato de Sódio (Riedel, 99,5% P.A.);
- Formaldeído (Panreac, 37-38%, estabilizado com metanol);
- Ácido Nítrico (Fluka, 65% w/w);
- Acetona (Fluka, >99,5% P.A.);
- Água Destilada.
- Ácido Sulfúrico (Sigma-Aldrich, 95-97% P.A.);
- α -pineno (Harling);
- Metanol (Carlo Erba, P.A.);
- Nonano (Sigma-Aldrich, 99%).

2.2 Condições Experimentais

2.2.1 Síntese dos carvões

O catalisador C1 foi preparado a partir de um carvão activado sintetizado previamente a este trabalho a partir de desperdícios de biomassa, nomeadamente caroços de azeitona. Este carvão foi preparado por activação química, utilizando o ácido fosfórico como agente activante. Os caroços de azeitona foram fornecidos por *Sca Coop. And. Olivarera y Frutera San Isidro* (Periana, Malaga). O material precursor foi impregnado com uma solução aquosa de H_3PO_4 85% (w/w) à temperatura ambiente, sendo depois seco durante 24h a 60°C. As amostras impregnadas foram activadas a 450-500°C sob caudal de N_2 (150ml/min). O carvão activado obtido foi posteriormente lavado com água destilada a 60°C até pH neutro e até não ser detectado fósforo no eluente [17].

O carvão C0, que serviu de material de partida para a preparação dos carvões mesoporosos C2 e C3, foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito em *C. Lin and J.A. Ritter* [18]. Foram dissolvidos 5,6 g de resorcinol e 0,106 g de carbonato de sódio em 7,6 ml de formaldeído e 114,4 ml de água. Esta mistura foi mantida sob agitação suave, à temperatura ambiente, até se obter uma mistura homogénea. De seguida, o pH da mistura foi acertado com ácido nítrico, gota a gota, tendo-se obtido um pH de 6,39. Posteriormente, a mistura foi agitada em frasco selado durante 1 hora e, após isso, foi colocada numa estufa a 85°C durante uma semana. Após a secagem, procedeu-se à lavagem do gel obtido com acetona, durante 3 dias, a fim de remover a água nele existente. Por fim, o sólido obtido foi calcinado num forno, com

caudal de Azoto (cerca de 160 ml/min), a uma gama de temperatura previamente programada (Tabela 2.1 e Tabela 2.2).

Tabela 2.1 - Programa de temperaturas utilizado na calcinação do xerogel (Secagem)

Temperatura (°C)	Tempo
65	1h30
65	5h00
110	1h30
110	5h00
25	3h00
20	2h00

Tabela 2.2 - Programa de temperaturas utilizado na calcinação do xerogel (Pirólise)

Temperatura (°C)	Tempo
800	26h00
800	3h00
20	26h00
20	3h00

O catalisador C4 foi preparado a partir de um carvão microporoso comercial, NORIT plus 1240.

Todos os carvões foram moídos de forma a obter partículas com um tamanho de aproximadamente 100 mesh.

2.2.2 Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores C1, C2 e C4 foram preparados de forma semelhante, residindo a única diferença na quantidade de catalisador preparado. Para começar, colocou-se carvão e o ácido nítrico 13M num balão de vidro, sendo que no caso do catalisador C1 foram utilizados 1,5 g de carvão da biomassa e 30 ml de ácido nítrico, para o catalisador C2 utilizaram-se 3,29 g de carvão C0 e 65,8 ml de ácido nítrico, e no caso do catalisador C4 utilizaram-se 1g de carvão NORIT e 20 ml de ácido nítrico (Estas quantidades foram determinadas com o objectivo de manter a razão de 20 ml de ácido nítrico por grama de carvão). De seguida, aqueceu-se a mistura, com agitação constante, a 90 °C durante 6 horas. Após este período, a mistura foi lavada com água destilada até obter um pH entre 5 e 6. Por fim, o carvão foi colocado numa

estufa a 85 °C durante alguns dias (3 no mínimo), e após esse período foi armazenado num frasco.

Para preparar o catalisador C3, juntaram-se 1,5 g do catalisador C2 e 30 ml de ácido sulfúrico. De seguida, a mistura foi aquecida até 150 °C, com agitação constante, e mantida nestas condições durante 17 horas. Após este período, a mistura foi lavada com água destilada até obter um pH entre 5 e 6. Por fim, o carvão foi colocado numa estufa a 85 °C durante alguns dias, e após esse período foi armazenado num frasco.

2.2.3 Caracterização dos Catalisadores

A caracterização dos catalisadores foi efectuada com recurso a várias técnicas, nomeadamente, caracterização textural por adsorção/dessorção de N₂ a 77K, análise elementar e adsorção a temperatura programada (TPD).

2.2.3.1 Caracterização Textural: Adsorção de N₂ a 77K (área de B.E.T. e volume poroso)

A caracterização textural dos catalisadores foi realizada através da determinação de isotérmicas de adsorção de azoto a 77K. Previamente à obtenção das isotérmicas, as amostras foram desgaseificadas a 150 °C durante cerca de 24 horas. O aparelho utilizado para a obtenção das isotérmicas de adsorção de N₂ foi o ASAP 2010 V1.01B da Micromeritics.

2.2.3.2 Análise Elementar

Com o objectivo de determinar a quantidade de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre presente nos catalisadores, foi realizada a sua análise elementar num analisador Thermo Finning – CE Instruments, modelo Elemental Analyser 1112 CHNS series, no Laboratório de Análises do REQUIMTE.

2.2.3.3 Adsorção a Temperatura Programada (TPD)

As análises de TPD foram conduzidas num aparelho Micromeritics TPD/TPR 2900, sendo a libertação de CO (m/z 28) e de CO₂ (m/z 44) monitorizada por espectrometria de massa, num instrumento Fisons MD800. Antes de serem analisadas, as amostras (cerca de 50 mg) foram colocadas num microreactor de quartzo, tubular de leito fixo, em forma de U, onde foi feita a sua secagem a 110 °C, sob fluxo de hélio, durante o período de aproximadamente uma noite. O ensaio foi realizado também sob fluxo de hélio (25 ml/min, 0,1 MPa), sendo a temperatura aumentada desde 120 °C até 1000 °C, a uma velocidade de 5 °C/min.

2.2.4 Ensaios Catalíticos

A reacção de metoxilação de α -pineno foi levada a cabo num balão de duas tubuladuras de 100 ml, com um condensador de refluxo, a 60 °C. O balão foi colocado num banho de óleo, com agitação magnética constante.

Em cada ensaio, o balão foi carregado com metanol e α -pineno. Assim que a temperatura desejada (60°C) foi alcançada, adicionou-se o catalisador. As quantidades de metanol, α -pineno e catalisador utilizadas em cada ensaio encontram-se na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Condições dos ensaios catalíticos efectuados

Catalisador	Ensaio	Massa de catalisador (g)	Volume de metanol (ml)	Número de moles de α -pineno (mmol)
C1	RM1	0,2	50	9
	RM2	0,2		3
	RM3	0,4		9
	RM4	0,1		9
	RM5	0,2		12
C2	RM6	0,2		9
	RM7	0,2		3
	RM8	0,4		9
	RM9	0,1		9
	RM10	0,2		12
C3	RM11	0,2		9
	RM12	0,2		3
	RM13	0,4		9
	RM14	0,1		9
	RM15	0,2		12
C4	RM16	0,2		3
C1	RMR	0,15	37,5	1,07

O ensaio RMR diz respeito à reutilização do catalisador C1 utilizado no ensaio RM1, com o objectivo de estudar a estabilidade catalítica deste carvão. Entre estes dois ensaios, o catalisador foi lavado com metanol e colocado numa estufa a 85 °C, durante alguns dias.

No sentido de determinar a concentração dos produtos e reagentes na mistura reaccional, foram recolhidas amostras, de forma periódica, ao longo do tempo de reacção. As fases líquida e sólida das amostras foram separadas por centrifugação, sendo 0,1 ml da fase líquida posteriormente diluídos em 0,1 ml de uma solução 0,05M de n-nonano em metanol. Esta

solução funcionou como padrão interno. Estas amostras foram, então, analisadas por cromatografia gás-líquido (GC), utilizando-se um cromatógrafo KONIK HRGC-3000C equipado com uma coluna 30m x 0,25 mm DB-1.

O programa de temperaturas utilizado na cromatografia gasosa encontra-se detalhado na Tabela 2.4, sendo as temperaturas do injector e do detector 180 °C e 300 °C, respectivamente.

Tabela 2.4 - Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa

Parâmetro	Valor
Temperatura Inicial	80 °C
Isotérmica 1	6 min
Velocidade de Aquecimento	6 °C/min
Temperatura Intermédia	128 °C
Isotérmica 2	0 min
Velocidade de Aquecimento	10 °C/min
Temperatura Final	300 °C

3 Apresentação e Discussão de Resultados

3.1 Caracterização do Catalisador

3.1.1 Caracterização Textural

A Figura 3.1 mostra as isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77K dos catalisadores. Os catalisadores C2 e C3 apresentam isotérmicas do tipo IV, características de materiais mesoporosos, enquanto os catalisadores C1 e C4 apresentam isotérmicas de adsorção do tipo I, característica de materiais microporosos, sendo que a isotérmica do catalisador C4 apresenta uma histerese do tipo H4, caracterizada por dois ramos da isotérmica quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores da abcissa. Este tipo de histerese está associado a poros estreitos em fenda [11].

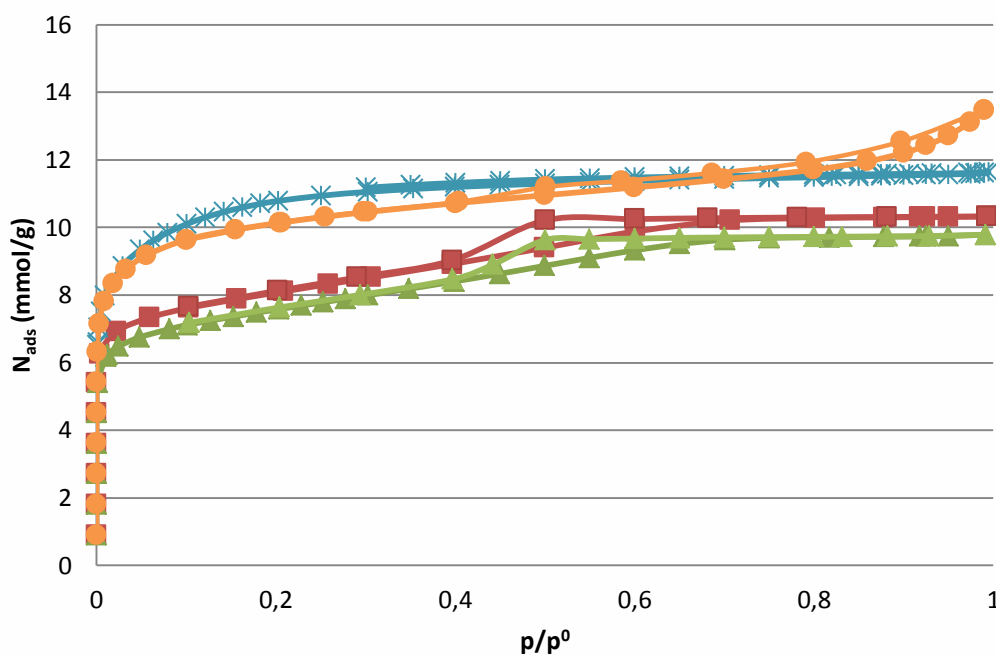


Figura 3.1 - Isotérmica de adsorção-dessorção de N₂ dos catalisadores. C1(x); C2(▲); C3(■); C4(●).

As características texturais dos catalisadores são apresentadas na Tabela 3.1. Observa-se que os catalisadores microporosos (C1 e C4) apresentam, como seria de esperar, uma área de superfície (S_{BET}) e um volume de poros (V_p) superiores aos catalisadores mesoporosos. No entanto, o carvão obtido a partir da biomassa (C1) apresenta um volume total de poros e um volume microporoso (V_{mic}) superior a todos os catalisadores estudados.

Tabela 3.1 - Caracterização textural dos catalisadores

Catalisador	S_{BET} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_p (cm^3/g)
C0	665	0,17	0,36
C1	838	0,32	0,39
C2	622	0,16	0,34
C3	669	0,18	0,36
C4	829	0,25	0,47

Quando se comparam os carvões mesoporosos C0, C2 e C3 observa-se que o tratamento com ácidos altera ligeiramente as propriedades texturais do carvão. A oxidação do carvão C0 com ácido nítrico (resultando no carvão C2) conduziu a uma diminuição da área B.E.T. e do volume de poros, o que poderá estar associado não só a uma coalescência do sistema poroso por acção do ácido, como também à introdução de grupos funcionais na entrada dos poros. Quando o carvão é posteriormente tratado com ácido sulfúrico (dando origem ao carvão C3), verifica-se um desenvolvimento da microporosidade, que se reflecte no aumento da área B.E.T. e do volume de poros.

A figura Figura 3.2 apresenta a distribuição do tamanho de poros dada pelo método BJH para os carvões mesoporosos. Verifica-se que o tratamento com ácido nítrico e ácido sulfúrico desloca a distribuição para valores de tamanho de poros mais baixos.

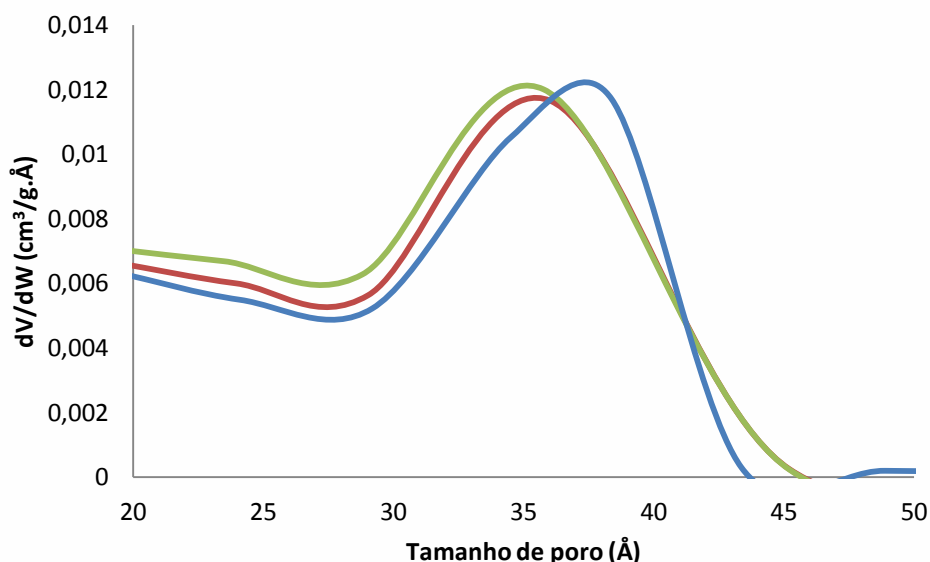


Figura 3.2 – Distribuição do tamanho de poros, pelo método BJH. Estudo do efeito do tratamento de modificação do carvão mesoporoso. C0 (—); C2(—); C3(—).

3.1.2 Análise Elementar

Os valores da percentagem de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre obtidos por análise elementar encontram-se na Tabela 3.2. A percentagem de oxigénio foi determinada pela diferença de $100\% - (C (\%) + H (\%) + N (\%) + S (\%))$. Observa-se que a amostra tratada com ácido nítrico (C2) apresenta uma percentagem de oxigénio superior à amostra de partida (C0), o que significa que a amostra C2 apresenta maior quantidade de grupos oxigenados na superfície do que a amostra C0. Observa-se que o tratamento com ácido sulfúrico (amostra C3) permitiu a introdução de uma maior quantidade de grupos funcionais oxigenados, uma vez que a percentagem de oxigénio da amostra C3 é superior à percentagem de oxigénio das amostras C0 e C2.

Tabela 3.2 - Resultados da análise elementar às amostras de catalisador

Catalisador	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
C0	82,5	0,8	0,2	0,0	16,5
C1	76,4	1,2	1,4	0,0	21,0
C2	78,3	1,2	0,8	0,0	19,7
C3	75,2	1,1	0,3	0,0	23,4
C4	72,0	0,7	1,0	0,0	26,3

3.1.3 Dessorção a temperatura programada

A desconvolução dos perfis de TPD permite obter uma estimativa da quantidade de cada grupo funcional presente em cada amostra. Apesar de existir alguma controvérsia no que diz respeito à atribuição de picos de TPD a grupos de superfície específicos, é possível considerar algumas tendências gerais. Assim, de forma a proceder à desconvolução dos perfis de TPD obtidos, foram feitas as seguintes suposições:

- Os perfis de CO_2 têm, no máximo, quatro contribuições diferentes:
 - Picos entre 400-600 K, devido à decomposição dos grupos ácidos carboxílicos livres;
 - Um pico próximo dos 700 K, devido à decomposição dos anidridos carboxílicos;
 - Um ou dois picos entre 770-1100 K, devido à decomposição das lactonas tetracíclicas ou pentacíclicas;
 - Um pico entre 1160-1170 K, devido à reacção do CO libertado com outros grupos funcionais contendo oxigénio, possivelmente devido à elevada velocidade de aquecimento.

- Os perfis de CO têm quatro componentes:
 - Um pico próximo dos 570 K, devido, provavelmente, à oxidação do carvão pelo CO_2 libertado na decomposição dos grupos ácidos carboxílicos superficiais;
 - Um pico entre 670-770 K, devido à decomposição dos anidridos carboxílicos;
 - Um pico entre 990-1070 K, devido à decomposição dos fenóis;
 - Um pico próximo dos 1150 K devido à decomposição dos grupos carbonilo, quinona e éteres.
- Cada grupo carboxílico anidro decompõe-se, dando origem a uma molécula de CO e outra de CO_2 , pelo que as curvas correspondentes ao CO e ao CO_2 libertados na decomposição destes grupos funcionais saem usualmente à mesma temperatura e têm a mesma forma.

Para dar início à desconvolução dos perfis de TPD, é necessário começar por tentar ajustar curvas obtidas pela Equação 3.12, a qual resulta de um modelo proposto por vários autores, a esses mesmos perfis. Este modelo considera que a reacção de decomposição é irreversível e de primeira ordem, ou seja, o número de moléculas de CO e de CO_2 dessorvidas é proporcional ao número de grupos superficiais, e que a variação da velocidade de reacção com a temperatura obedece à lei de Arrhenius.

A reacção de decomposição de um grupo de superfície pode ser representada por:



Onde S^* é um dado grupo superficial do carvão e G é o gás (CO , CO_2 , ou SO_2) libertado pela decomposição de S^* .

Como se trata de um processo semi-descontínuo, o balanço a S^* dá origem às seguintes equações:

$$r_{S^*}W = \frac{dN_{S^*}}{dt}$$

Equação 3.1

$$-r_{S^*} = k_d N_{S^*}$$

Equação 3.2

Onde r_{S^*} é a velocidade de decomposição de S^* por unidade de massa de carvão activado, W é a massa de carvão, N_{S^*} é o número de grupos de superfície S^* e k_d é a constante de velocidade de dessorção de S^* , que se relaciona com a temperatura através da equação de Arrhenius:

$$k_d = A_{S^*} \exp\left(-\frac{E_{S^*}}{RT}\right)$$

Equação 3.3

Em que A_{S^*} é o factor pré-exponencial relativo ao processo de dessorção, E_{S^*} é a energia de activação correspondente, R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura.

Combinando a Equação 3.1 e a Equação 3.2, e substituindo k_d de acordo com a Equação 3.3, tem-se:

$$-\frac{dN_{S^*}}{dt} = W A_{S^*} \exp\left(-\frac{E_{S^*}}{RT}\right) N_{S^*}$$

Equação 3.4

Assumindo que não ocorre acumulação de G , o balanço molar resulta na seguinte equação:

$$F_G = r_G W$$

Equação 3.5

Em que F_G é o caudal molar de G na corrente efluente por unidade de massa de carvão e r_G é a velocidade de formação de G .

Atendendo à estequiometria da reacção de decomposição de S^* , tem-se:

$$r_G = -r_{S^*}$$

Equação 3.6

Ou seja:

$$F_G = -\frac{dN_{S^*}}{dt}$$

Equação 3.7

Combinando a Equação 3.4 e a Equação 3.7, tem-se:

$$F_G = W A_{S^*} \exp\left(-\frac{E_{S^*}}{RT}\right) N_{S^*}$$

Equação 3.8

Uma vez que:

$$T = T_0 + \beta t$$

Equação 3.9

Onde T_0 é a temperatura inicial e β é a velocidade de aquecimento.

Então:

$$\frac{dT}{dt} = \beta$$

Equação 3.10

Logo:

$$\frac{dN_{S^*}}{dt} = \frac{dN_{S^*}}{dT} \times \frac{dT}{dt}$$

Equação 3.11

Substituindo t por T na Equação 3.4, com recurso à Equação 3.9 e à Equação 3.11, vem:

$$-\frac{dN_{S^*}}{dT} = \frac{1}{\beta} W A_{S^*} \exp\left(-\frac{E_{S^*}}{RT}\right) N_{S^*}$$

Equação 3.12

Este modelo, apesar de baseado em hipóteses físico-químicas bastante concretas, possui o inconveniente de a informação que fornece (factores pré-exponenciais e energias de activação) ser irrelevante para o fim pretendido, sendo ainda muito “pesado”, devido ao muito tempo de computação que exige [4].

Uma outra abordagem para a desconvolução das bandas obtidas por TDP é admitir que estas seguem distribuições de Gauss. Esta admissão, apesar de não ser necessariamente verdade e

de não ter qualquer significado físico, conduz a um modelo muito mais “leve” e, consequentemente, a cálculos mais rápidos.

Foram obtidos bons ajustes ao recorrer a curvas de Gauss do tipo:

$$F_i = N_{0_i} \times \left(\frac{1}{S_i \times \sqrt{2\pi}} \right) \times \exp \left(-\frac{1}{2} \times \frac{(T - T_{mi})^2}{S_i} \right)$$

Equação 3.13

Onde T_{mi} é a temperatura máxima do pico, S_i é a largura do pico a meia altura e N_{0_i} é a altura do pico.

Neste modelo, a variável independente é, tal como no anterior, a temperatura T e a variável dependente é F_i .

De acordo com *Calo et al.* [20], a qualidade do ajuste da função de Gauss deve-se ao facto de os grupos funcionais da superfície dos carvões activados possuírem energias de ligação que são significativamente afectadas pelo local em que estão situados e pelos grupos vizinhos, fazendo com que exista uma distribuição continua e aleatória das energias de ligação em torno de um determinado valor.

A quantidade total de CO , CO_2 e SO_2 libertada é igual à soma das quantidades de gás libertado na decomposição dos diferentes grupos superficiais que dão origem a esses gases:

$$F_{CO} = \sum_i F_{CO_i}$$

Equação 3.14

$$F_{CO_2} = \sum_j F_{CO_2_j}$$

Equação 3.15

$$F_{SO_2} = \sum_l F_{SO_2_l}$$

Equação 3.16

Em que i, j e l são o número de diferentes grupos funcionais que dão origem a CO , CO_2 e SO_2 , respectivamente.

A Figura 3.3 mostra as curvas da Dessorção a Temperatura Programada (TPD) dos carvões C1, C2 e C3, bem como a sua desconvolução nas contribuições individuais dos diferentes grupos funcionais, por ajuste aos pontos experimentais de funções gaussianas. Na Tabela 3.3 é apresentado um resumo das quantidades dos grupos funcionais presentes nos carvões, obtidas por TPD.

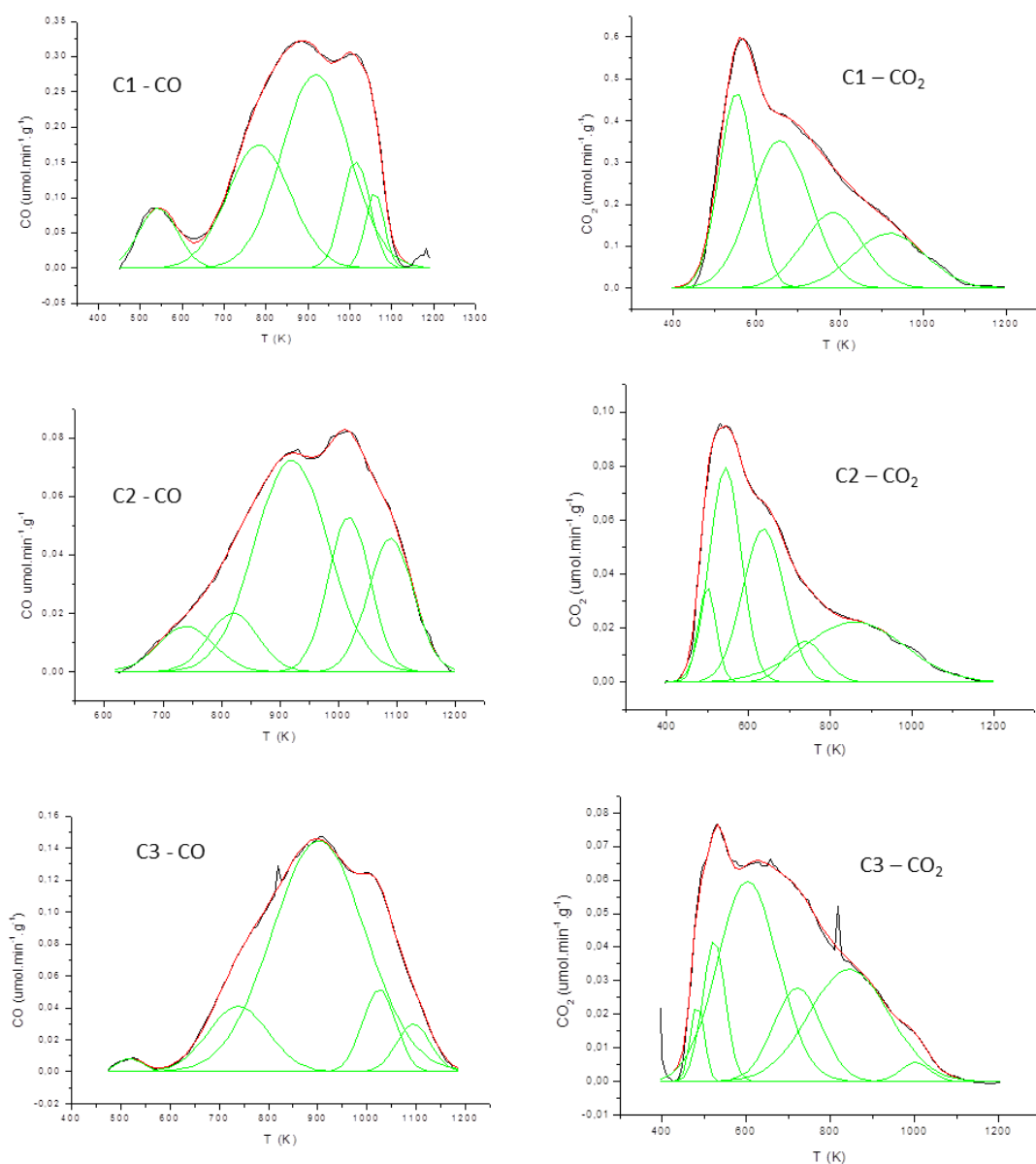


Figura 3.3 - Perfis de TPD de CO e CO_2 dos carvões C1, C2 e C3 e respectivas desconvoluções.

Tabela 3.3 - Quantidades de grupos funcionais presentes nos carvões obtidas por TPD

			C1	C2	C3
CO ($\mu\text{mol/g}$) total			116,66	24,47	27,7
CO₂ ($\mu\text{mol/g}$) total			171,93	25,26	26,87
Grupo funcional	Produto de decomposição				
Ácido Carboxílico	CO ₂	Temperatura de decomposição (K)	530-593	500-637	520-604
		Quantidade ($\mu\text{mol/g}$)	112,27	16,7	14,5
Lactona	CO ₂	Temperatura de decomposição (K)	810-1112	859	844-1002
		Quantidade ($\mu\text{mol/g}$)	28,3	6,8	8,5
Fenol	CO	Temperatura de decomposição (K)	918	850	902
		Quantidade ($\mu\text{mol/g}$)	55,32	11,41	19,8
Anidrido Carboxílico	CO ₂	Temperatura de decomposição (K)	783	790	730
		Quantidade ($\mu\text{mol/g}$)	32,78	1,83	3,9
Carbonilo, éter e quinona	CO	Temperatura de decomposição (K)	918-1060	1017-1089	1025-1095
		Quantidade ($\mu\text{mol/g}$)	18,62	9,09	4,0

Observou-se que os perfis de CO e CO₂ para as três amostras exibem um pico próximo dos 700-800 K, com a mesma área e largura a meia altura, atribuído à decomposição dos anidridos carboxílicos.

Nos perfis de CO₂ das três amostras observou-se um pico próximo dos 500-600 K, correspondente à decomposição do ácido carboxílico, e um pico próximo dos 800-1100 K, atribuído à decomposição da Lactona.

No perfil de CO dos carvões C2 e C3 observaram-se dois picos, na zona entre 1000-1100 K, correspondentes à decomposição de grupos carbonilo, éter e quinona. No perfil de CO dos catalisadores C1 e C3 observa-se um pico na zona dos 900 K, correspondente à decomposição do fenol.

A Figura 3.4 mostra o perfil de TPD do SO₂ para a amostra C3. Este resultado confirma a presença de grupos sulfónicos na superfície do catalisador, demonstrando que a técnica utilizada é eficiente na preparação deste tipo de catalisador.

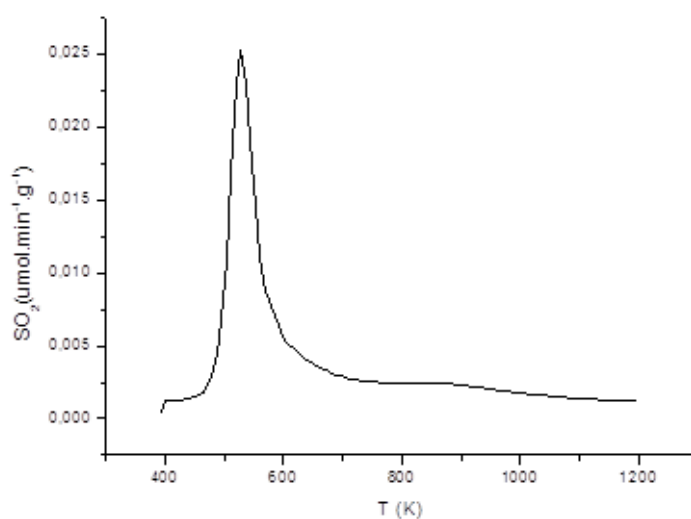


Figura 3.4 - Perfil de TPD do SO_2 para o catalisador C3

3.2 Ensaio Catalíticos

A Figura 3.5 mostra a actividade inicial dos diferentes catalisadores estudados na reacção de metoxilação de α -pineno. Observa-se que o catalisador C1 apresenta maior actividade catalítica, seguindo-se o catalisador C3 e, em último, os catalisadores C2 e C4 ($\text{C1} > \text{C3} > \text{C2} > \text{C4}$).

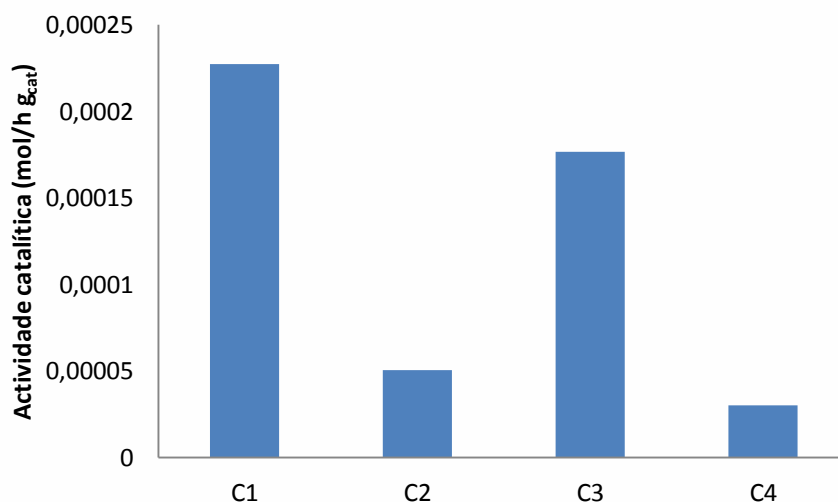


Figura 3.5 – Actividades iniciais dos catalisadores utilizados na metoxilação de α -pineno. Estes valores correspondem à máxima taxa de reacção observada, calculada a partir da inclinação máxima da curva cinética de α -pineno. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; Carga de catalisador=0,2 g; Concentração inicial de α -pineno=0,059 mol/dm³.

De acordo com os resultados de TPD a oxidação do carvão C1 foi muito mais eficiente, e este apresenta maior quantidade de grupos funcionais ácidos, o que poderá justificar o grande aumento de actividade apresentado por este catalisador. Além disso o catalisador C1 apresenta na sua estrutura grupos fosfato, devido ao tipo de activação na preparação do carvão, que podem também estar a funcionar como centros activos nesta reacção.

Comparando os dois catalisadores mesoporosos C2 e C3 observa-se que a introdução de grupos funcionais com maior força ácida, os grupos sulfónicos (detectados por TPD), aliado a um aumento da área BET e do volume de poros (Tabela 3.1), conduz a um aumento da actividade catalítica.

O catalisador C4 apresenta uma actividade inferior à dos restantes catalisadores, o que se poderá dever à existência de cinza no catalisador, proveniente da sua sintetização.

A Figura 3.6, mostra a conversão de α -pineno em função do tempo obtida para os diferentes catalisadores. Observou-se que a conversão obtida aquando da utilização do catalisador C1 e do catalisador C3 atinge valores bastante elevados, chegando a valores acima dos 95%. O aumento da conversão verificou-se na seguinte ordem: $C4 < C2 < C3 < C1$. A baixa conversão observada para os catalisadores C2 e C4 poderá ser explicada pelo menor número de centros activos e grupos funcionais ácidos (em particular ácidos carboxílicos), como revelou o resultado de TPD. Estudos com o carvão que originou o catalisador C1, previamente a ter sofrido qualquer tipo de tratamento, mostraram que esse material já era activo na metoxilação de α -pineno, ainda que com uma baixa conversão (aproximadamente 14%), o que se poderá dever aos grupos fosfatos presentes no carvão.

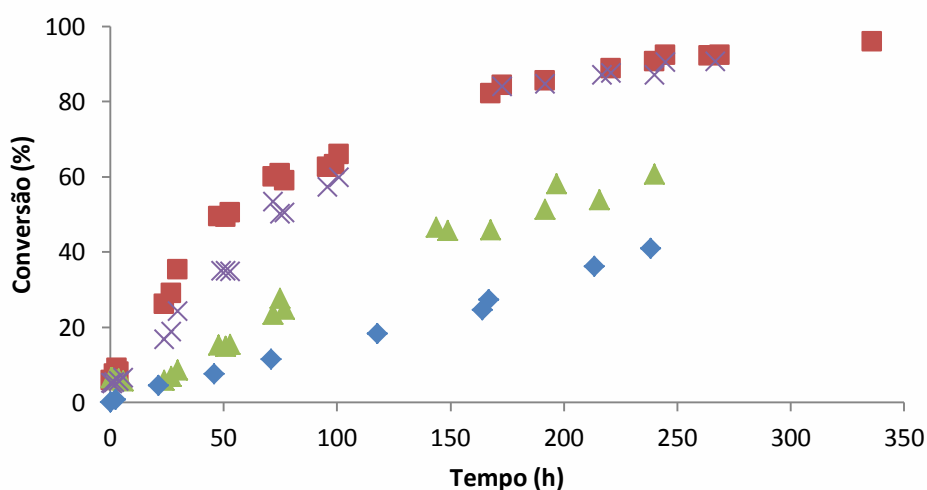


Figura 3.6 - Conversão (%) de α -pineno versus tempo (h) na metoxilação de α -pineno. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; concentração inicial de α -pineno=0,059 mol/dm³; carga de catalisador=0,2 g. (■) C1; (▲) C2; (×) C3; (◆) C4.

A Figura 3.7 mostra a selectividade para o éter α -terpenil-metílico em função da conversão de α -pineno, obtida para os diferentes catalisadores. Observou-se que a variação da selectividade observada não é muito significativa, tendo-se verificado selectividades de cerca de 60% para uma conversão próxima da completa, no caso dos carvões C1 e C3, e para uma conversão de aproximadamente 50-60% para os catalisadores C2 e C4.

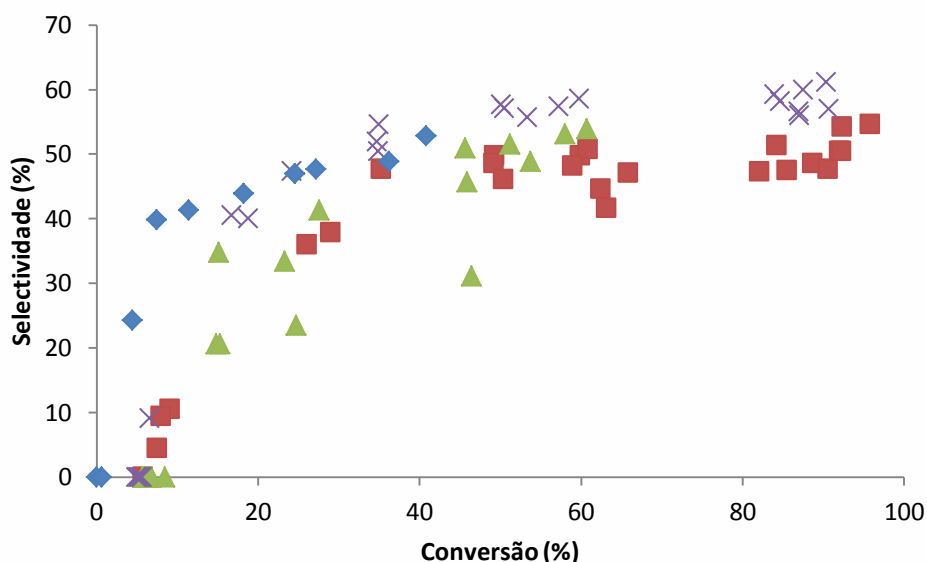


Figura 3.7 - Selectividade (%) para o éter α -terpenil-metílico versus conversão de α -pineno, na metoxilação de α -pineno. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; carga de catalisador=0,2 g; concentração inicial de α -pineno=0,059 mol/dm³. (■) C1; (▲) C2; (×) C3; (◆) C4.

De forma a optimizar as condições da reacção, estudou-se o efeito da carga de catalisador e da concentração inicial de α -pineno na reacção de metoxilação do α -pineno com os catalisadores não comerciais.

• Efeito da Carga do Catalisador

Com o objectivo de estudar o efeito da carga dos diversos catalisadores na conversão de α -pineno e na selectividade para o éter α -terpenil-metílico, foram realizados vários ensaios catalíticos à temperatura de 60 °C, com uma concentração inicial de α -pineno constante de 0,175 mol/dm³, variando a massa de catalisador.

A Figura 3.8, a Figura 3.9 e a Figura 3.10. mostram a conversão de α -pineno em função do tempo para os catalisadores C1, C2 e C3, respectivamente. Observou-se, para todos os catalisadores, que o aumento da carga de catalisador permite obter uma maior conversão ao fim de um determinado tempo de reacção, o que poderá ser explicado devido ao aumento do

número total de centros activos. Contudo, observou-se também que o aumento da conversão de α -pineno é pouco significativo quando a quantidade de catalisador aumenta de 0,2 g para 0,4 g, sendo que no caso do catalisador C3 a diferença é praticamente nula. Este resultado sugere que para a concentração de α -pineno estudada, não é necessário utilizar uma quantidade muito elevada de catalisador, uma vez que para uma carga de catalisador de 0,2 g o centros activos estarão praticamente todos ocupados.

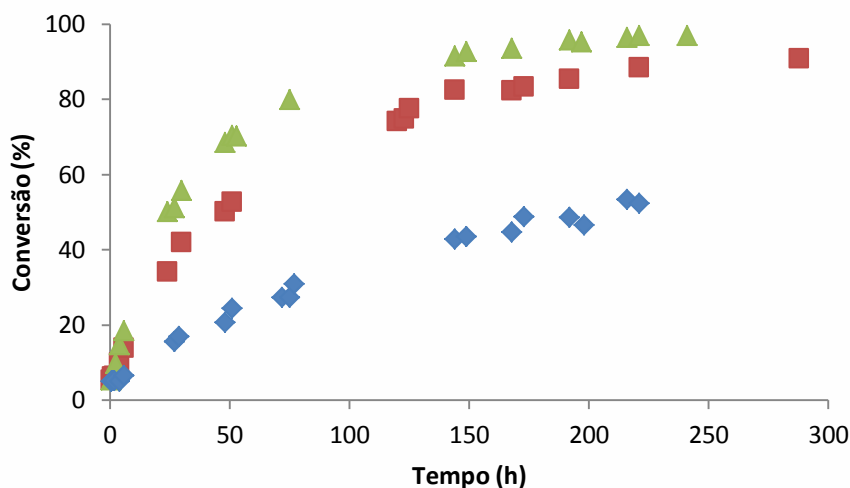


Figura 3.8 – Conversão (%) de α -pineno versus tempo (h) na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C1. Estudo do efeito da carga de catalisador: (\blacktriangle) $m=0,4$ g; (\blacksquare) $m=0,2$ g; (\blacklozenge) $m=0,1$ g. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm³.

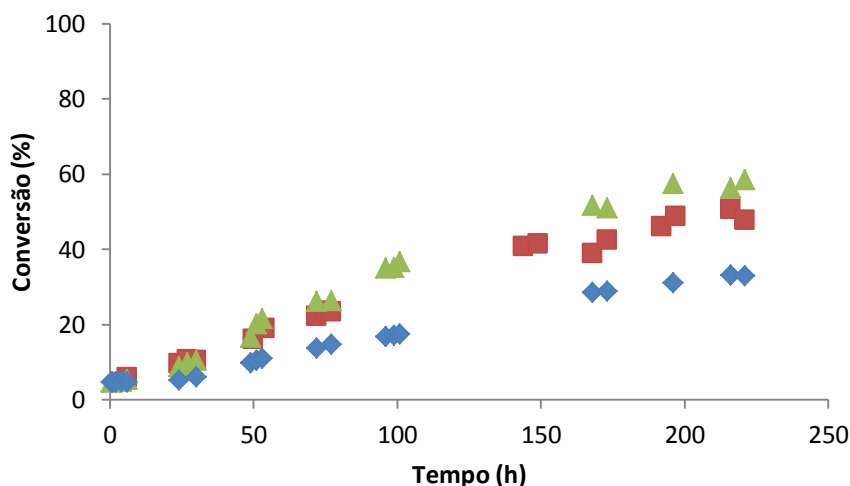


Figura 3.9 - Conversão (%) de α -pineno versus tempo (h) na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C2. Estudo do efeito da carga de catalisador: (\blacktriangle) $m=0,4$ g; (\blacksquare) $m=0,2$ g; (\blacklozenge) $m=0,1$ g. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm³.

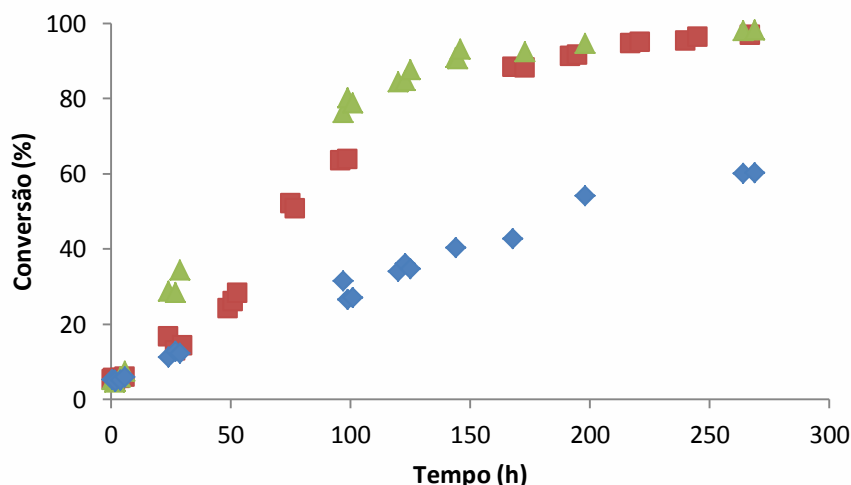


Figura 3.10 - Conversão (%) de α -pineno versus tempo (h) na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C3. Estudo do efeito da carga de catalisador: (\blacktriangle) $m=0,4$ g; (\blacksquare) $m=0,2$ g; (\blacklozenge) $m=0,1$ g. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm³.

A Figura 3.11, a Figura 3.12 e a Figura 3.13 mostram os valores obtidos para a selectividade para o éter α -terpenil-metílico em função da conversão, na reacção de metoxilação do α -pineno, para os catalisadores C1, C2 e C3, respectivamente. Observou-se, para todos os catalisadores, que o aumento da carga de catalisador não altera significativamente a selectividade para o éter α -terpenil-metílico. Verificou-se, para os catalisadores C1 e C3, uma selectividade de aproximadamente 60% para uma conversão próxima da completa. Para o catalisador C2 observou-se uma selectividade ligeiramente abaixo dos 60% para uma conversão próxima de 60% (conversão máxima obtida para este catalisador).

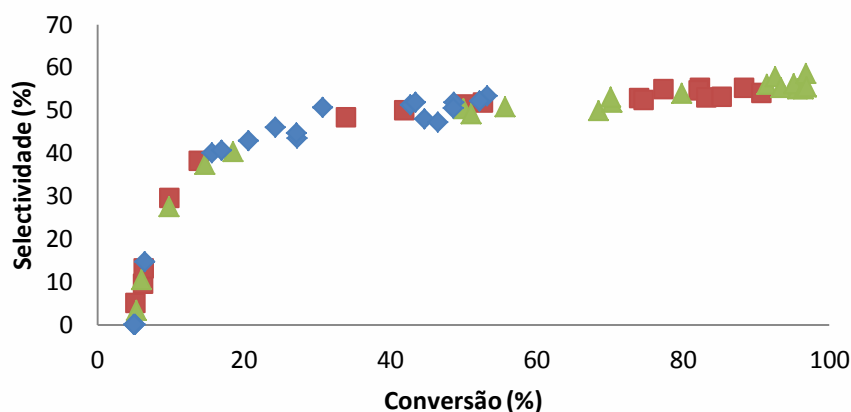


Figura 3.11 - Selectividade (%) para o éter α -terpenil-metílico versus conversão de α -pineno, na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C1. Estudo do efeito da carga de catalisador: (\blacktriangle) $m=0,4$ g; (\blacksquare) $m=0,2$ g; (\blacklozenge) $m=0,1$ g. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm³.

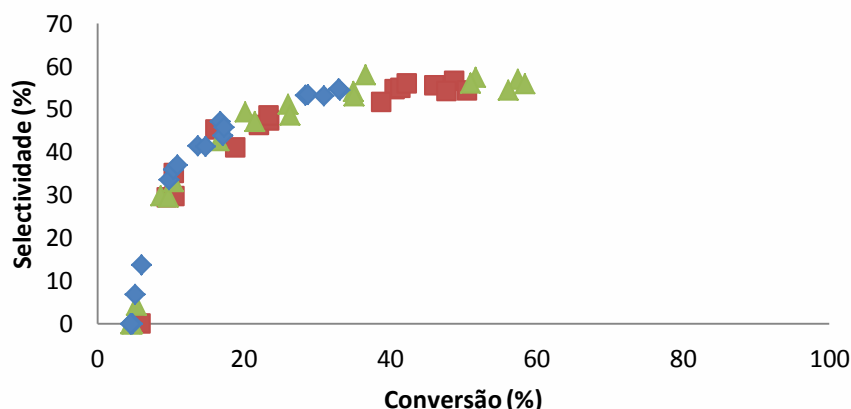


Figura 3.12 - Selectividade (%) para o éter α -terpenil-metílico versus conversão de α -pineno, na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C2. Estudo do efeito da carga de catalisador: (\blacktriangle) $m=0,4$ g; (\blacksquare) $m=0,2$ g; (\blacklozenge) $m=0,1$ g. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm³.

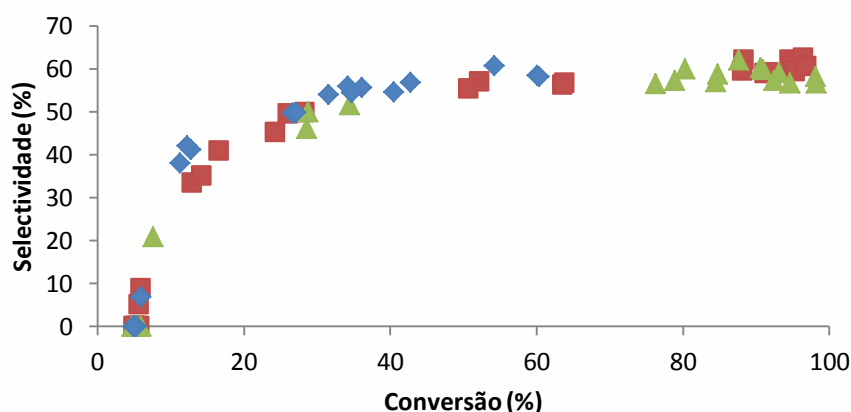


Figura 3.13 - Selectividade (%) para o éter α -terpenil-metílico versus conversão de α -pineno, na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C3. Estudo do efeito da carga de catalisador: (\blacktriangle) $m=0,4$ g; (\blacksquare) $m=0,2$ g; (\blacklozenge) $m=0,1$ g. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm³.

• Efeito da Concentração Inicial de α -pineno

De forma a estudar o efeito da concentração inicial de α -pineno na conversão de α -pineno e na selectividade para o éter α -terpenil-metílico, foram realizados vários ensaios catalíticos à temperatura de 60 °C, com uma carga de catalisador constante de 0,2 g, variando a concentração inicial de α -pineno.

A Figura 3.14, a Figura 3.15 e a Figura 3.16 mostram a conversão de α -pineno em função do tempo para os catalisadores C1, C2 e C3, respectivamente. Observou-se, que o aumento da concentração inicial de α -pineno não leva a um comportamento da conversão semelhante para os três catalisadores. Contudo foi possível verificar que, para os carvões C2 e C3, uma

concentração inicial de α -pineno de $0,231 \text{ mol/dm}^3$ conduziu sempre a uma conversão inferior que concentrações de $0,059$ e $0,175 \text{ mol/dm}^3$.

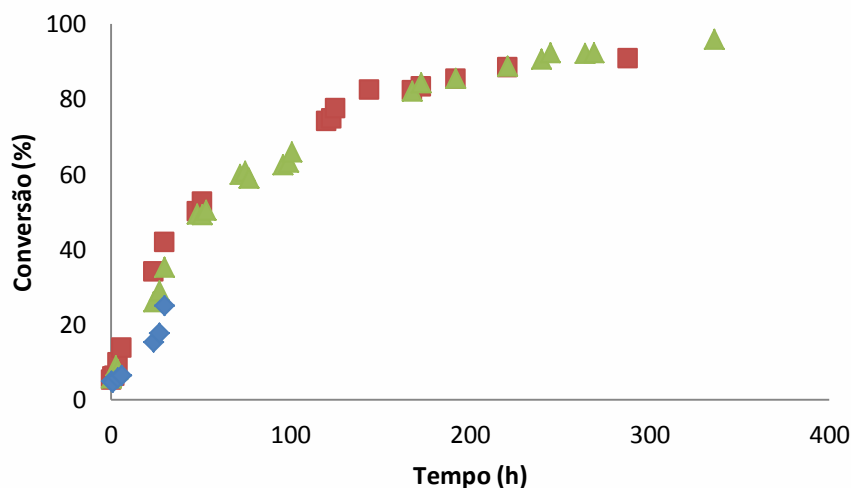


Figura 3.14 - Conversão (%) de α -pineno versus tempo (h) na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C1. Estudo do efeito da concentração inicial de α -pineno: (\blacktriangle) $C=0,059 \text{ mol/dm}^3$; (\blacksquare) $C=0,175 \text{ mol/dm}^3$; (\blacklozenge) $C=0,231 \text{ mol/dm}^3$. Condições de reacção: Temperatura= 60°C ; carga de catalisador= $0,2 \text{ g}$.

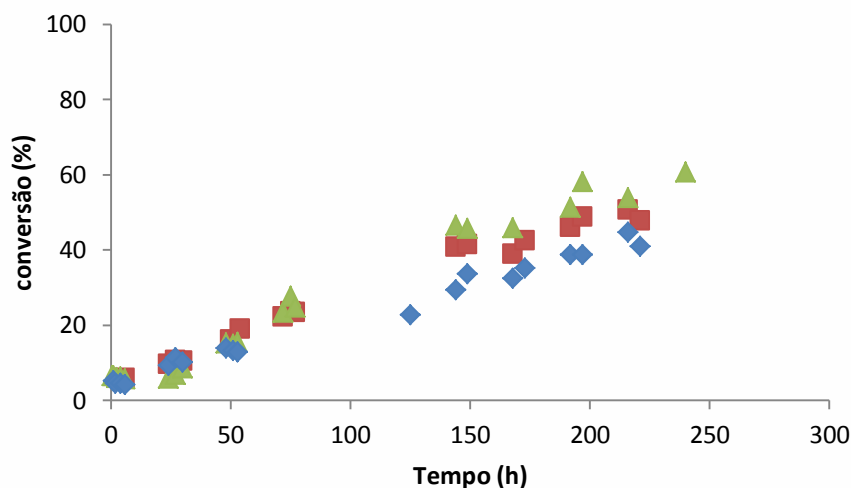


Figura 3.15 - Conversão (%) de α -pineno versus tempo (h) na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C2. Estudo do efeito da concentração inicial de α -pineno: (\blacktriangle) $C=0,059 \text{ mol/dm}^3$; (\blacksquare) $C=0,175 \text{ mol/dm}^3$; (\blacklozenge) $C=0,231 \text{ mol/dm}^3$. Condições de reacção: Temperatura= 60°C ; carga de catalisador= $0,2 \text{ g}$.

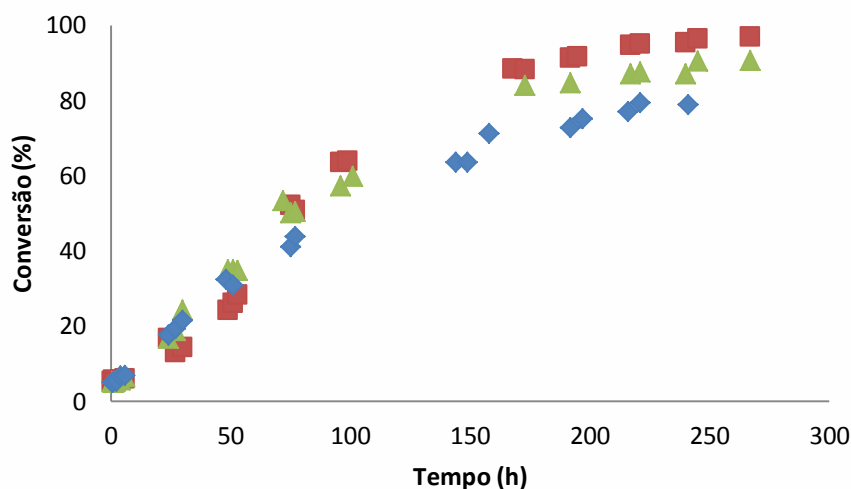


Figura 3.16 - Conversão (%) de α -pineno versus tempo (h) na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C3. Estudo do efeito da concentração inicial de α -pineno: (▲) $C=0,059 \text{ mol/dm}^3$; (■) $C=0,175 \text{ mol/dm}^3$; (◆) $C=0,231 \text{ mol/dm}^3$. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; carga de catalisador=0,2 g.

A Figura 3.17, a Figura 3.18 e a Figura 3.19 mostram os valores obtidos para a selectividade para o éter α -terpenil-metílico em função da conversão, na reacção de metoxilação do α -pineno, para os catalisadores C1, C2 e C3, respectivamente. Observou-se, no caso do carvão C3, que a concentração inicial de α -pineno não interfere com a selectividade, tendo-se obtido para os três ensaios uma selectividade para o éter α -terpenil-metílico de aproximadamente 60% para uma conversão de α -pineno próxima da completa. No caso dos carvões C1 e C2, verificou-se um ligeiro aumento da selectividade com o aumento da concentração inicial de α -pineno, sendo este efeito praticamente nulo quando a concentração aumentou de 0,175 para 0,231 mol/dm^3 . Este efeito pode ser consequência da diferente natureza dos centros activos, uma vez que o catalisador C3 tem grupos sulfónicos, cujo comportamento parece não ser afectado pela variação da concentração de reagente.

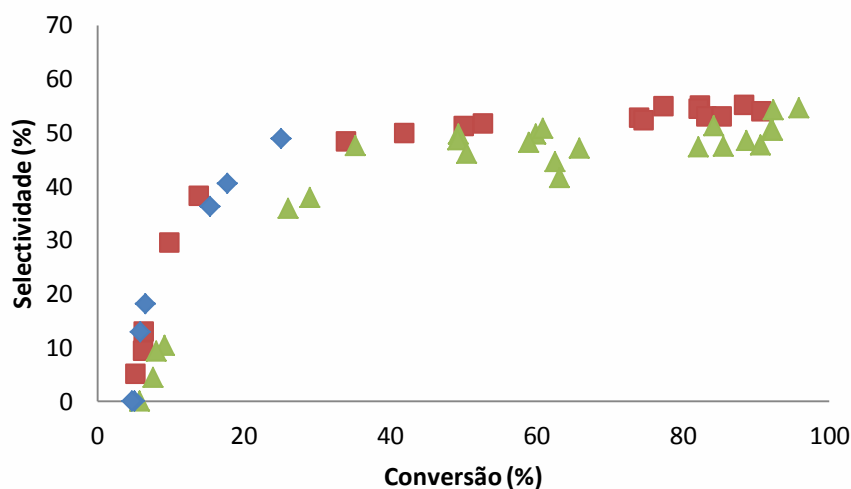


Figura 3.17 - Selectividade (%) para o éter α -terpenil-metílico versus conversão de α -pineno, na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C1. Estudo do efeito da concentração inicial de α -pineno: (\blacktriangle) $C=0,059 \text{ mol/dm}^3$; (\blacksquare) $C=0,175 \text{ mol/dm}^3$; (\blacklozenge) $C=0,231 \text{ mol/dm}^3$. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; carga de catalisador=0,2 g.

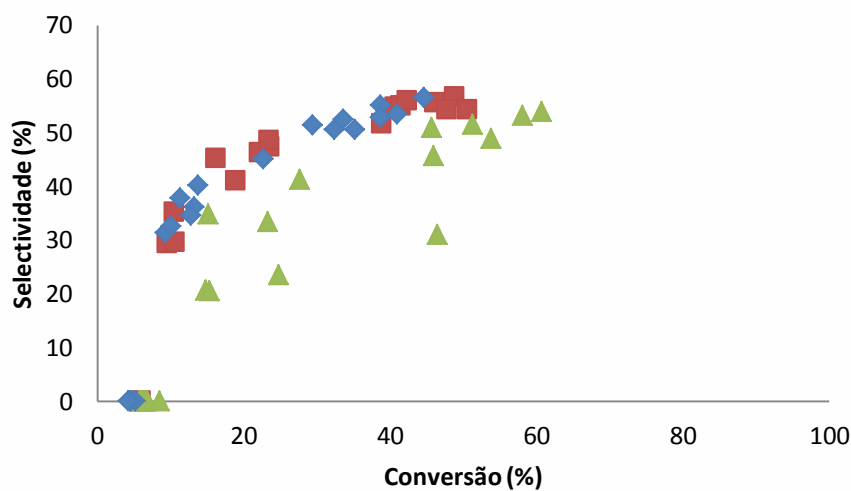


Figura 3.18 - Selectividade (%) para o éter α -terpenil-metílico versus conversão de α -pineno, na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C2. Estudo do efeito da concentração inicial de α -pineno: (\blacktriangle) $C=0,059 \text{ mol/dm}^3$; (\blacksquare) $C=0,175 \text{ mol/dm}^3$; (\blacklozenge) $C=0,231 \text{ mol/dm}^3$. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; carga de catalisador=0,2 g.

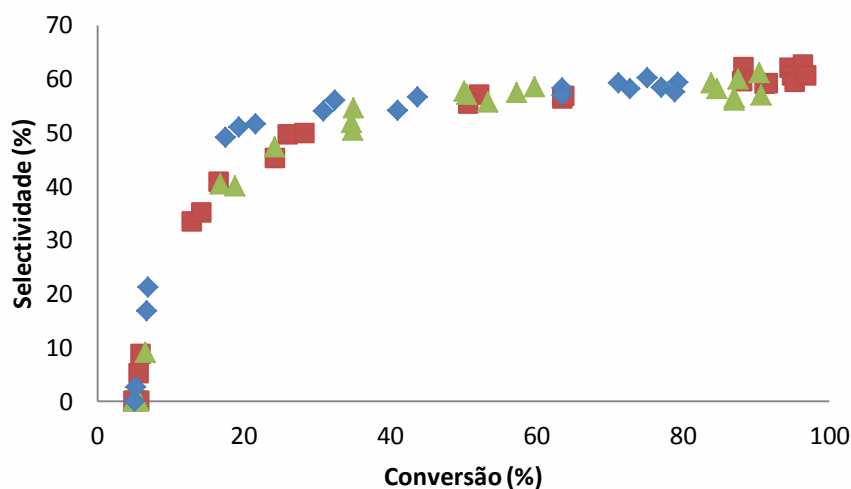


Figura 3.19 - Selectividade (%) para o éter α -terpenil-metílico versus conversão de α -pineno, na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C3. Estudo do efeito da concentração inicial de α -pineno: (▲) $C=0,059 \text{ mol/dm}^3$; (■) $C=0,175 \text{ mol/dm}^3$; (◆) $C=0,231 \text{ mol/dm}^3$. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; carga de catalisador=0,2 g.

• Reutilização e Estabilidade Catalítica

Com o objectivo de estudar a estabilidade catalítica do catalisador C1, foi efectuado um segundo ensaio, com uma mesma amostra desse catalisador, para as seguintes condições de reacção: temperatura=60 °C; carga de catalisador=0,2 g; concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm³.

A Figura 3.20 mostra a conversão de α -pineno em função do tempo para as duas utilizações da amostra do carvão C1. Observou-se que a conversão de α -pineno desceu drasticamente na reutilização do catalisador, tendo-se obtido uma conversão de aproximadamente 20% a contrastar com os 90% obtidos na primeira utilização dessa mesma amostra de catalisador.

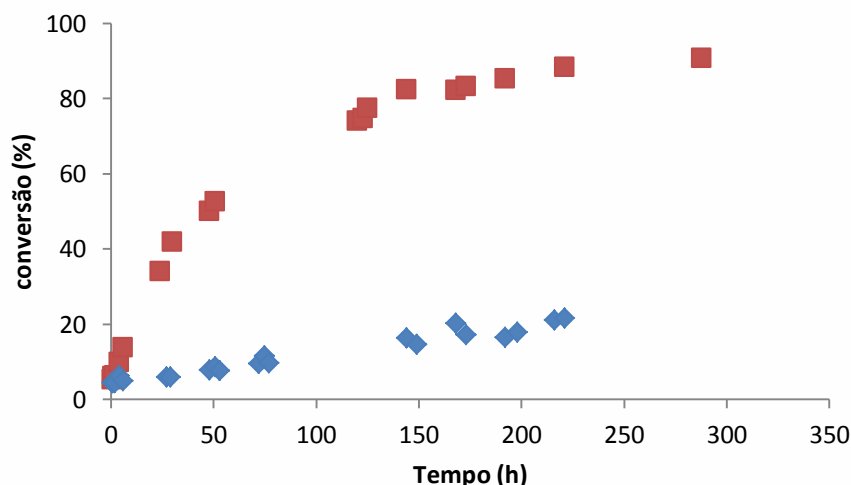


Figura 3.20 - Conversão (%) de α -pineno versus tempo (h) na metoxilação de α -pineno na presença do catalisador C1. Reutilização e estabilidade catalítica: (■) 1ª utilização; (◆) 2ª utilização. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; carga de catalisador=0,2 g; concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm³

Na Figura 3.21 observa-se que também a actividade catalítica do carvão C1 sofreu uma redução acentuada aquando da reutilização desse mesmo catalisador. Este comportamento poderá ser justificado devido à lixiviação de grupos ácidos que tenham ficado apenas adsorvidos na superfície do catalisador. Outro processo de desactivação do catalisador que poderá estar a ocorrer nesta reacção é a esterificação dos grupos funcionais carboxílicos por reacção com o álcool, desactivando-os ou tornando-os em centros ácidos mais fracos.

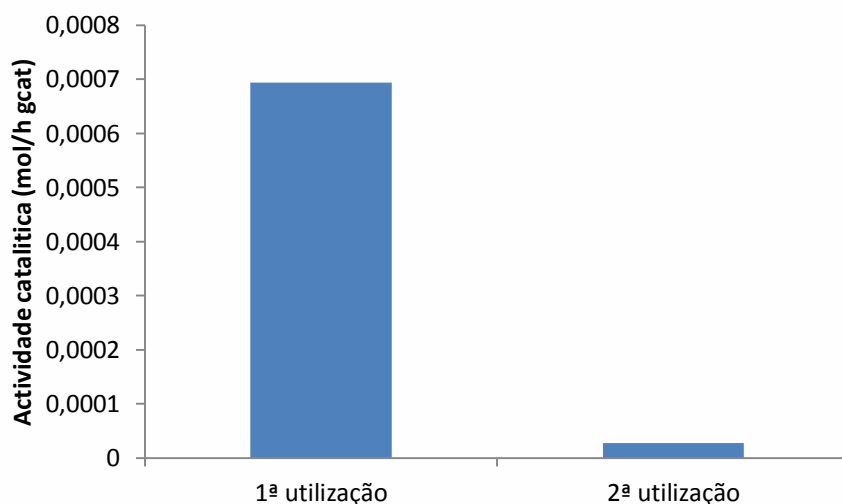


Figura 3.21 - Actividades iniciais do catalisador C1 na metoxilação de α -pineno. Estes valores correspondem à máxima taxa de reacção observada, calculada a partir da inclinação máxima da curva cinética de α -pineno. Reutilização e estabilidade catalítica. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; carga de catalisador=0,2 g, concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm³

A selectividade para o α -terpenil-metil-éter é mostrada na Figura 3.22. Na segunda utilização do catalisador, observou-se que a selectividade é semelhante à da primeira utilização.

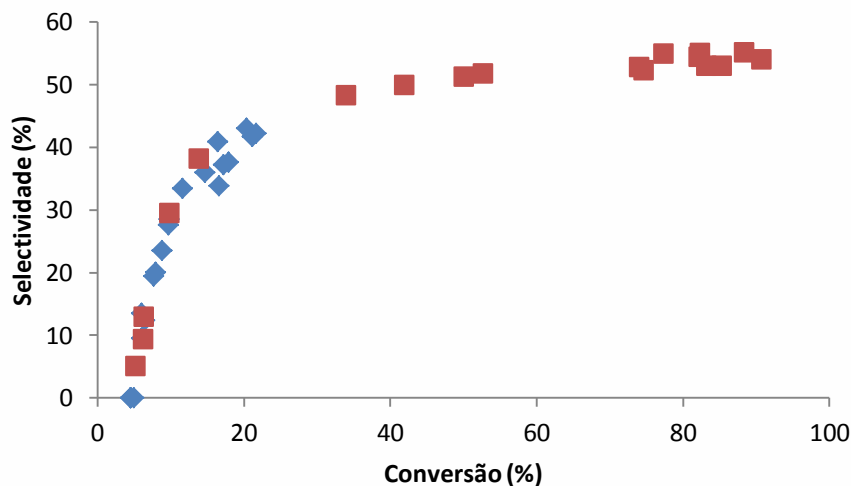


Figura 3.22 – Selectividade (%) para o éter α -terpenil-metílico versus conversão de α -pineno, na presença do catalisador C1. Reutilização e estabilidade catalítica: (■) 1ª utilização; (◆) 2ª utilização. Condições de reacção: Temperatura=60 °C; Carga de catalisador=0,2 g; Concentração inicial de α -pineno=0,175 mol/dm³.

3.3 Modelação Cinética

Numa primeira tentativa de modelar os resultados experimentais, foi proposto um modelo cinético pseudo-homogéneo com base nos seguintes pressupostos:

- 1) Condições de reacção isotérmicas e isobáricas.
- 2) O α -pineno é consumido de acordo com um conjunto de reacções em paralelo, de acordo com a Figura 3.23, onde P representa o α -pineno, E representa o éter α -terpenil-metílico, ME representa todos os éteres monocíclicos formados, BE representa todos os éteres bicíclicos formados, MH representa todos os hidrocarbonetos monocíclicos formados e BH representa todos os hidrocarbonetos de bicíclicos formados.
- 3) O éter α -terpenil-metílico parece não ser consumido, pelo que não foi necessário tornar o esquema de reacção mais complexo.
- 4) Como os perfis de concentração do reagente e dos produtos não apresentam qualquer período indutivo inicial pronunciado, a difusão externa e interna dos reagentes e produtos no catalisador não foram considerados.
- 5) Foi assumida uma cinética de primeira ordem.

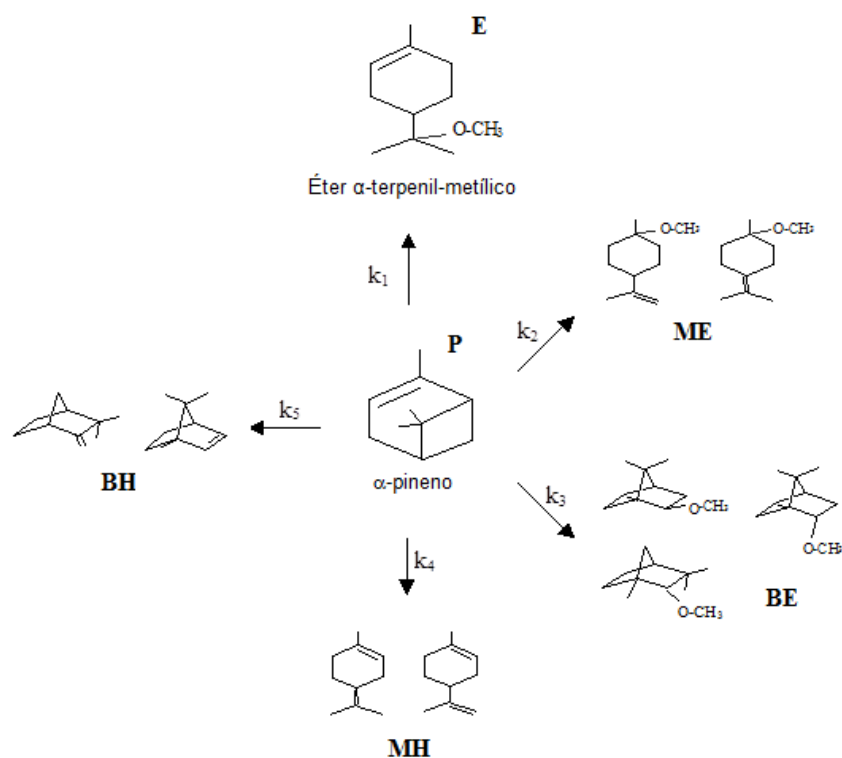


Figura 3.23 – Esquema representativo do consumo de α -pineno

As velocidades destas reacções pseudo-elementares são expressas como:

$$r_1 = k_1 C_p$$

Equação 3.17

$$r_2 = k_2 C_p$$

Equação 3.18

$$r_3 = k_3 C_p$$

Equação 3.19

$$r_4 = k_4 C_p$$

Equação 3.20

$$r_5 = k_5 C_p$$

Equação 3.21

Para um reactor descontínuo, as equações de balanço molar podem ser escritas da seguinte forma:

$$\frac{dC_p}{dt} = -\frac{W}{V}(r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5)$$

Equação 3.22

$$\frac{dC_E}{dt} = -\frac{W}{V}r_1$$

Equação 3.23

$$\frac{dC_{ME}}{dt} = -\frac{W}{V}r_2$$

Equação 3.24

$$\frac{dC_{BE}}{dt} = -\frac{W}{V}r_3$$

Equação 3.25

$$\frac{dC_{MH}}{dt} = -\frac{W}{V}r_4$$

Equação 3.26

$$\frac{dC_{BH}}{dt} = -\frac{W}{V}r_5$$

Equação 3.27

A optimização foi realizada pela ferramenta Solver do Microsoft Excel.

O ajuste do modelo aos valores experimentais obtidos para os carvões C1, C2, C3 e C4 é mostrado na Figura 3.24, na Figura 3.25, na Figura 3.26 e na Figura 3.27, respectivamente. O modelo cinético ajustou-se razoavelmente bem aos valores experimentais da concentração. Provavelmente, seria possível obter um melhor ajuste utilizando outro modelo, por exemplo do

tipo Langmuir-Hinshelwood. Neste trabalho apresenta-se apenas uma primeira aproximação à modelação dos dados cinéticos.

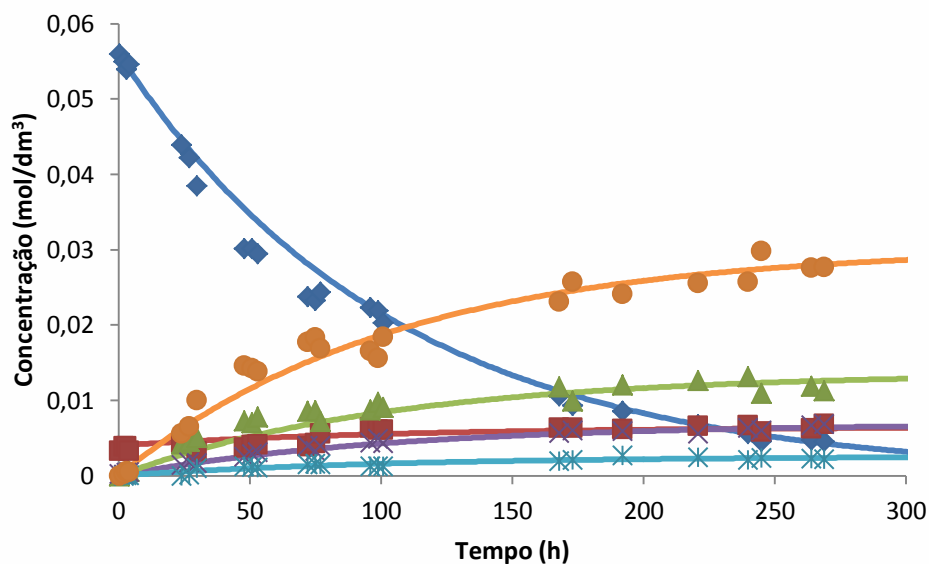


Figura 3.24 – Modelação cinética dos resultados experimentais para o catalisador C1. Condições experimentais: $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$; concentração inicial de α -pineno= $0,059\text{ mol/dm}^3$; carga de catalisador= $0,2\text{g}$. (♦) α -pineno; (●) éter α -terpenil-metílico; (▲) HM; (■) HB; (×) EB; (x) EM.

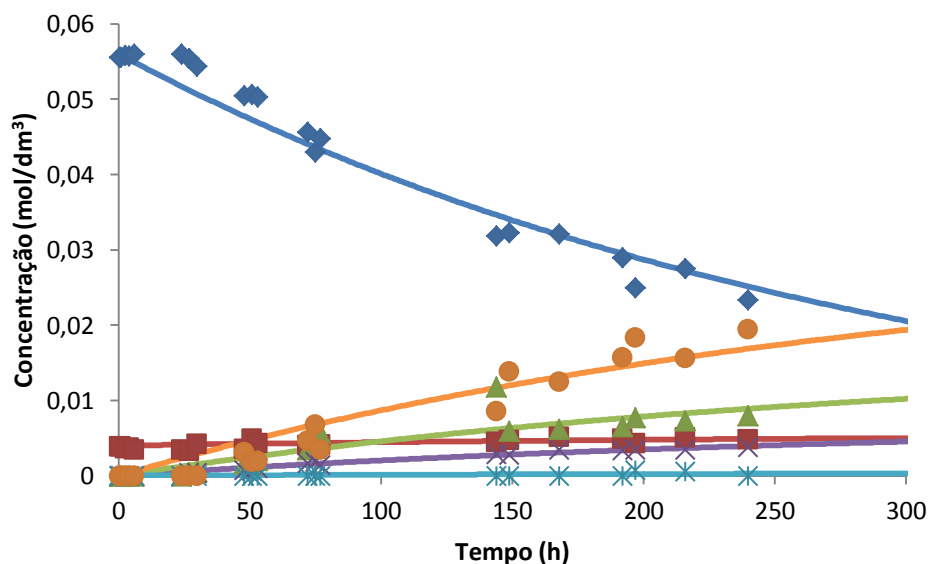


Figura 3.25 - Modelação cinética dos resultados experimentais para o catalisador C2. Condições experimentais: $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$; concentração inicial de α -pineno= $0,059\text{ mol/dm}^3$; carga de catalisador= $0,2\text{g}$. (♦) α -pineno; (●) éter α -terpenil-metílico; (▲) HM; (■) HB; (×) EB; (x) EM.

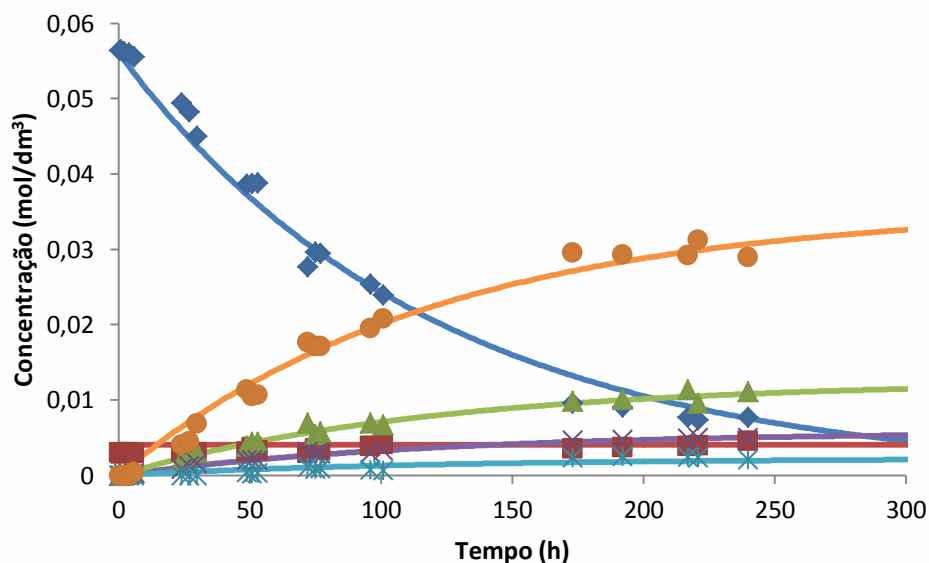


Figura 3.26 - Modelação cinética dos resultados experimentais para o catalisador C3. Condições experimentais: $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$; concentração inicial de α -pineno= $0,059\text{ mol/dm}^3$; carga de catalisador= $0,2\text{g}$. (♦) α -pineno; (●) éter α -terpenil-metílico; (▲) HM; (■) HB; (×) EB; (×) EM.

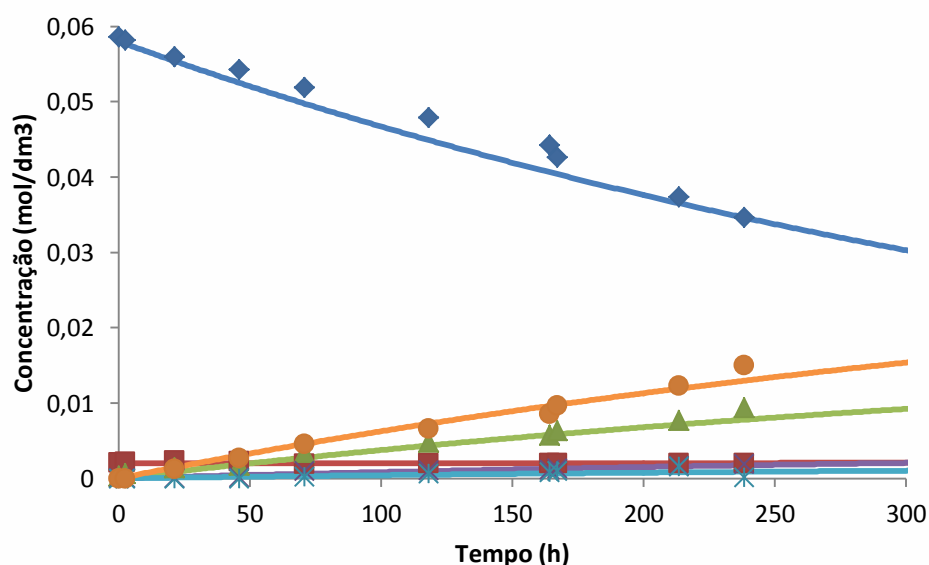


Figura 3.27 - Modelação cinética dos resultados experimentais para o catalisador C4. Condições experimentais: $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$; concentração inicial de α -pineno= $0,059\text{ mol/dm}^3$; carga de catalisador= $0,2\text{g}$. (♦) α -pineno; (●) éter α -terpenil-metílico; (▲) HM; (■) HB; (×) EB; (×) EM.

O efeito da natureza do catalisador nos parâmetros do modelo é mostrado na Tabela 3.4.

Observa-se que as constantes cinéticas aparentes (k_1 , k_2 , k_3 , k_4 e k_5) obedecem de um modo geral à tendência registada para a actividade catalítica (Figura 3.5).

Tabela 3.4 – Valores dos parâmetros cinéticos obtidos por ajuste do modelo aos valores experimentais.

Catalisador	k_1 (dm ³ /h g _{cat})	k_2 (dm ³ /h g _{cat})	k_3 (dm ³ /h g _{cat})	k_4 (dm ³ /h g _{cat})	k_5 (dm ³ /h g _{cat})
C1	1,29E-03	1,09E-04	2,95E-04	5,80E-04	1,05E-04
C2	4,56E-04	7,00E-05	1,07E-04	2,40E-04	2,39E-05
C3	1,32E-03	8,32E-05	2,15E-04	4,64E-04	1,00E-06
C4	3,00E-04	2,00E-05	4,00E-05	1,80E-04	1,00E-06

4 Conclusões Gerais e Perspectivas de Trabalho Futuro

Neste trabalho foi estudada a metoxilação de α -pineno a éter α -terpenil-metílico na presença de carvões activados, como catalisadores heterogéneos. Foram utilizados diferentes carvões: um carvão microporoso (C1) preparado a partir de caroços de azeitonas, um carvão mesoporoso preparado a partir de um xerogel e tratado com ácido nítrico (C2) e um carvão mesoporoso preparado a partir da amostra C2 tratado com ácido sulfúrico (C3). Foi ainda utilizado um carvão comercial microporoso (NORIT) tratado com ácido nítrico (C4). Estes catalisadores foram caracterizados por diferentes técnicas, tais como, isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77 K, TPD e análise elementar. Observou-se que os catalisadores C1 e C4 apresentam isotérmicas do tipo I, enquanto os catalisadores C2 e C3 apresentam isotérmicas do tipo IV.

De todos os catalisadores utilizados neste trabalho, o catalisador C1 apresentou a actividade mais elevada, a qual poderá ser justificada devido à quantidade de grupos funcionais presentes na superfície do catalisador.

Os catalisadores C1 e C3 apresentaram uma selectividade para o éter α -terpenil-metílico de 60% para uma conversão de α -pineno próxima da completa.

Nos estudos de estabilidade catalítica, observou-se uma perda de actividade da primeira para a segunda utilização, a qual poderá estar associada não só a alguma lixiviação de espécies activas como também à esterificação dos grupos funcionais carboxílicos por reacção com o metanol.

Como uma primeira aproximação à modelação dos resultados cinéticos, foi ainda proposto um modelo cinético pseudo-homogéneo. Observou-se que este modelo se ajusta razoavelmente aos valores experimentais.

Como perspectiva de trabalho futuro, dada a elevada actividade do carvão C1, seria interessante a valorização de outros terpenos (β -pineno, limoneno).

Na busca de um aprofundamento do conhecimento do mecanismo da reacção, será importante otimizar a modelação cinética recorrendo a modelos mais sofisticados como por exemplo Rideal-Eley ou Langmuir-Hinshelwood.

Dado a necessidade de continuar a busca por catalisadores mais selectivos para o produto desejado, seria interessante o estudo de carvões mesoestruturados para avaliar o efeito das características texturais na selectividade. Outra abordagem interessante seria a introdução de grupos sulfónicos recorrendo a técnicas menos agressivas.

5 Bibliografia

- [1] D.S. Pito, I. Matos, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J.E. Castanheiro, *Applied Catalysis A: General* **373** (2010) 140-146.
- [2] José Luiz F. Monteiro and Cláudia O. Veloso, *Topics in Catalysis Vol. 27*, (February 2004) 1-4.
- [3] Joana Machado, *Acetoxilação de α -pineno com catalisadores heterogéneos*, Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, 2010.
- [4] J.E.S.F. Castanheiro, *Hidratação de α -pineno em reactores de membrana catalítica polimérica*, Lisboa, 2004.
- [5] <http://www.iqsc.usp.br/cursos/quimicageral/catalise-dwt2.htm>
- [6] Virginia Gewin, *Nature* **Vol 440** (2006).
- [7] J.L. Figueiredo et al., *Carbon Vol. 37, No.9* (1999) pp. 1379-1389.
- [8] Paulo J.V.D das Neves, *Desenvolvimento de Catalisadores Mesoporosos para Aplicação na Química Fina no Âmbito da Química Verde*, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, 2010.
- [9] Helder T. Gomes, Sandra M. Miranda, Maria J. Sampaio, José L. Figueiredo, Adrián M.T. Silva, Joaquim L. Faria, *Applied Catalysis B: Environmental* **106** (2011) 390-397.
- [10] Hao Yu, Yuguang Jin, Zhili Li, Feng Peng, Hongjuan Wang, *Journal of Solid State Chemistry* **181** (2008) 432-438.
- [11] José Luis Figueiredo, Fernando Ramôa Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, 2ª edição revista e actualizada, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Outubro 2007
- [12] http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/enma/solare-brennstoffe/analytische-methoden/gassorptionmessungen_en.html. Consultado a 16 de Abril de 2012.
- [13] J.A.W. Elliott and C.A. Ward, *Temperature Programmed Desorption: A statistical rate theory approach*, Canada, December 1996.
- [14] M. Fadoni and L. Lucarelli, *Temperature Programmed Desorption, Reduction, Oxidation and Flow Chemisorption for the Characterization of Heterogeneous Catalysts. Theoretical Aspects, Instrumentation and Applications*, Italy.

- [15] Sven L.M. Schroeder and Michael Gottfried, *Temperature-Programmed Desorption (TPD)*, June 2002.
- [16] <http://www.chm.davidson.edu/vce/stoichiometry/ch.html>. Consultado a 18 de Abril de 2012.
- [17] Juana Maria Rosas, Ramiro Ruiz-Rosas, Jose Rodriguez-Mirasol, Tomás Cordero, *Carbon* 50 (2012) 1523-1537.
- [18] C. Lin and J.A. Ritter, *Carbon* Vol. 35, **No.9** (1997) pp. 1271-1278.
- [19] John Meurig Thomas and Robert Raja, *Annu. Rev. Mater. Res.* **35** (2005) 315-50.
- [20] J.M. Calo e P.J. Hall, *Fundamental Issues in the Control of Carbon Gasification Reactivity*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1991) p.329.
- [21] C. Lin and J.A. Ritter, *Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels*, Columbia, 1997.
- [22] Cynthia J. Mussinan et al., *US Patent 4,255,460*, USA, 1981.
- [23] J.L. Simonsen, *The Terpenes* Vol.2, 2nd edition, Cambridge University Press pp 105-191, 1957.

6 Anexos

✓ *Actividade Catalítica*

Tabela 6.1 – Resultados experimentais apresentados na **Figura 3.5**.

Catalisador	Actividade (mol/h g _{cat})
C1	2,27E-04
C2	5,00E-05
C3	1,80E-04
C4	3,00E-05

Tabela 6.2 – Resultados experimentais apresentados na **Figura 3.21**.

Utilização	Actividade (mol/h g _{cat})
1 ^a	6,90E-04
2 ^a	3,00E-05

✓ **Ensaio Catalíticos**

Tabela 6.3 – Resultados experimentais apresentados na **Figura 3.6** e na **Figura 3.7**.

C1			C2			C3			C4		
T (h)	X (%)	S (%)	T (h)	X (%)	S (%)	T (h)	X (%)	S (%)	T (h)	X (%)	S (%)
0,5	5,77	0,00	0,5	6,46	0,00	0,5	5,13	0,00	0,17	0,00	0,00
2	7,58	4,45	1	6,52	0,00	1	4,95	0,00	2,67	0,68	0,00
3	9,17	10,46	2,5	6,04	0,00	2	5,43	0,00	21,33	4,49	24,24
4	8,03	9,33	4	6,19	0,00	4	5,67	0,00	46,00	7,48	39,82
24	26,10	35,96	6	5,75	0,00	6	6,57	9,09	71,00	11,44	41,30
27	29,04	37,88	24	5,86	0,00	24	16,78	40,48	118,08	18,27	43,85
30	35,30	47,63	27	6,84	0,00	27	18,82	40,04	164,33	24,58	46,97
48	49,35	49,70	30	8,51	0,00	30	24,21	47,39	167,17	27,22	47,64
51	49,25	48,60	48	15,13	34,78	49	34,97	54,58	213,58	36,23	48,86
53	50,46	46,09	51	14,81	20,63	51	34,87	50,49	238,42	40,86	52,86
72	59,94	49,78	53	15,35	20,56	53	34,71	51,88			
75	60,87	50,75	72	23,31	33,42	72	53,39	55,70			
77	58,98	48,18	75	27,63	41,31	75	50,08	57,69			
96	62,51	44,61	77	24,74	23,48	77	50,48	57,07			
99	63,18	41,59	144	46,48	31,07	96	57,26	57,41			
101	65,85	47,12	149	45,70	50,94	101	59,76	58,53			
168	82,14	47,29	168	45,93	45,67	173	83,93	59,28			
173	84,27	51,33	192	51,24	51,53	192	84,71	58,20			
192	85,56	47,44	197	58,05	53,14	217	87,01	56,54			
221	88,68	48,52	216	53,77	48,86	221	87,56	59,98			
240	90,65	47,66	240	60,73	53,95	240	87,07	55,98			
245	92,36	54,25				245	90,41	61,20			
264	92,06	50,43				267	90,67	56,94			
269	92,31	50,47									
336	95,85	54,64									

Tabela 6.4 – Resultados experimentais apresentados na **Figura 3.8** e na **Figura 3.11**

$m_{\text{cat}}=0,2 \text{ g}$			$m_{\text{cat}}=0,4 \text{ g}$			$m_{\text{cat}}=0,1 \text{ g}$		
T (h)	X (%)	S(%)	T (h)	X (%)	S(%)	T (h)	X (%)	S(%)
0,5	5,30	5,03	0,5	5,38	3,34	0,5	4,97	0,00
1	6,27	9,37	1	6,08	10,53	1	5,20	0,00
2	6,37	12,96	2,5	9,84	27,47	2	5,16	0,00
4	9,93	29,49	4	14,69	37,30	4	5,00	0,00
6	13,92	38,13	6	18,52	40,35	6	6,48	14,71
24	34,05	48,25	24	50,08	50,25	27	15,63	39,98
30	41,99	49,90	27	51,06	49,04	29	16,95	40,65
48	50,14	51,17	30	55,74	50,68	48	20,67	42,84
51	52,73	51,67	48	68,49	49,77	51	24,33	45,93
120	74,11	52,70	51	70,32	51,85	72	27,31	43,49
123	74,74	52,23	53	70,16	52,94	75	27,22	44,60
125	77,41	54,83	75	79,84	53,85	77	30,81	50,53
144	82,39	55,00	144	91,46	55,94	144	42,81	51,21
168	82,25	54,40	149	92,61	57,69	149	43,47	51,73
173	83,25	52,89	168	93,42	55,16	168	44,70	47,87
192	85,37	52,92	192	95,70	54,97	173	48,74	51,77
221	88,43	55,04	197	95,19	56,07	192	48,61	50,39
288	90,81	53,93	216	96,46	54,89	198	46,50	47,19
			221	96,87	58,52	216	53,26	53,22
			241	96,87	55,33	221	52,25	52,08

Tabela 6.5 – Resultados experimentais apresentados na **Figura 3.9** e na **Figura 3.12**.

m_{cat}=0,2 g			m_{cat}=0,4 g			m_{cat}=0,1 g		
T (h)	X (%)	S(%)	T (h)	X (%)	S(%)	T (h)	X (%)	S(%)
6	5,93	0,00	0,5	4,71	0,00	0,5	4,62	0,00
24	9,54	29,38	1	4,59	0,00	1	4,62	0,00
27	10,55	29,64	4	4,80	0,00	2	4,60	0,00
30	10,51	35,15	6	5,32	4,35	4	4,81	0,00
50	16,15	45,16	24	8,70	29,88	6	4,60	0,00
54	18,92	40,99	27	9,70	29,58	24	5,21	6,94
72	22,13	46,32	30	10,40	33,15	30	6,03	13,73
75	23,58	47,37	49	16,63	42,67	49	9,85	33,55
77	23,43	48,55	51	20,18	49,43	51	10,41	35,90
144	40,69	54,68	53	21,50	47,21	53	10,95	36,99
149	41,45	54,97	72	26,04	51,23	72	13,75	41,53
168	38,83	51,58	77	26,33	48,67	77	14,76	41,29
173	42,37	55,95	96	34,99	54,11	96	16,81	47,16
192	46,10	55,52	99	35,07	53,18	99	17,11	43,93
197	48,82	56,58	101	36,67	58,01	101	17,37	45,77
216	50,57	54,28	168	51,69	57,45	168	28,44	53,19
221	47,74	54,22	173	50,99	56,13	173	28,82	53,49
			196	57,44	57,06	196	30,99	53,14
			216	56,19	54,43	216	33,14	54,50
			221	58,42	55,88	221	32,99	54,74

Tabela 6.6 – Resultados experimentais apresentados na **Figura 3.10** e na **Figura 3.13**

$m_{cat}=0,2\text{ g}$			$m_{cat}=0,4\text{ g}$			$m_{cat}=0,1\text{ g}$		
T (h)	X (%)	S(%)	T (h)	X (%)	S(%)	T (h)	X (%)	S(%)
0,5	5,33	0,00	0,5	5,43	0,00	0,5	5,33	0,00
1	5,76	0,00	1,5	4,72	0,00	1,5	5,11	0,00
2	4,99	0,00	2	4,79	0,00	2	4,88	0,00
4	5,67	5,15	4	5,95	0,00	4	5,12	0,00
6	5,98	8,80	6	7,59	20,91	6	6,00	6,89
24	16,66	40,83	24	28,77	49,97	24	11,30	38,08
27	12,95	33,46	27	28,57	46,14	27	12,79	41,15
30	14,29	35,04	29	34,47	51,58	29	12,26	42,10
49	24,31	45,23	97	76,32	56,51	97	31,58	53,96
51	26,12	49,58	99	80,27	59,94	99	26,69	49,62
53	28,37	49,88	101	78,94	57,24	101	27,16	49,86
75	52,21	57,01	120	84,48	57,03	120	34,17	55,95
77	50,72	55,35	123	84,78	58,72	123	36,10	55,62
96	63,58	56,31	125	87,66	61,99	125	34,75	54,49
99	63,83	56,76	144	90,93	59,83	144	40,47	54,65
168	88,38	62,11	145	90,61	60,26	168	42,81	56,86
173	88,16	59,51	146	93,14	59,12	198	54,20	60,67
192	91,23	58,97	173	92,46	57,22	264	60,10	58,53
195	91,66	59,11	198	94,63	56,66	269	60,33	58,16
217	94,68	61,99	264	98,10	58,11			
221	95,03	60,56	269	98,26	56,69			
240	95,37	59,42						
245	96,47	62,55						
267	96,92	60,58						

Tabela 6.7 – Resultados experimentais apresentados na **Figura 3.14** e na **Figura 3.17**.

$C_{\alpha\text{-pineno}}=0,059 \text{ mol/dm}^3$			$C_{\alpha\text{-pineno}}=0,175 \text{ mol/dm}^3$			$C_{\alpha\text{-pineno}}=0,231 \text{ mol/dm}^3$		
T (h)	X (%)	S(%)	T (h)	X (%)	S(%)	T (h)	X (%)	S(%)
0,5	5,30	5,03	0,5	5,77	0,00	0,5	5,09	0,00
1	6,27	9,37	2	7,58	4,45	1	4,70	0,00
2	6,37	12,96	3	9,17	10,46	4	5,90	12,93
4	9,93	29,49	4	8,03	9,33	6	6,55	18,16
6	13,92	38,13	24	26,10	35,96	24	15,37	36,23
24	34,05	48,25	27	29,04	37,88	27	17,75	40,58
30	41,99	49,90	30	35,30	47,63	30	25,12	48,89
48	50,14	51,17	48	49,35	49,70			
51	52,73	51,67	51	49,25	48,60			
120	74,11	52,70	53	50,46	46,09			
123	74,74	52,23	72	59,94	49,78			
125	77,41	54,83	75	60,87	50,75			
144	82,39	55,00	77	58,98	48,18			
168	82,25	54,40	96	62,51	44,61			
173	83,25	52,89	99	63,18	41,59			
192	85,37	52,92	101	65,85	47,12			
221	88,43	55,04	168	82,14	47,29			
288	90,81	53,93	173	84,27	51,33			
			192	85,56	47,44			

Tabela 6.8 – Resultados experimentais apresentados na **Figura 3.15** e na **Figura 3.18**.

$C_{\alpha\text{-pineno}}=0,059 \text{ mol/dm}^3$			$C_{\alpha\text{-pineno}}=0,175 \text{ mol/dm}^3$			$C_{\alpha\text{-pineno}}=0,231 \text{ mol/dm}^3$		
T (h)	X (%)	S(%)	T (h)	X (%)	S(%)	T (h)	X (%)	S(%)
6	5,93	0,00	0,5	6,46	0,00	1	5,22	0,00
24	9,54	29,38	1	6,52	0,00	2	4,54	0,00
27	10,55	29,64	2,5	6,04	0,00	4	4,49	0,00
30	10,51	35,15	4	6,19	0,00	6	4,22	0,00
50	16,15	45,16	6	5,75	0,00	24	9,29	31,43
54	18,92	40,99	24	5,86	0,00	27	11,30	37,77
72	22,13	46,32	27	6,84	0,00	30	10,03	32,53
75	23,58	47,37	30	8,51	0,00	48	13,78	40,25
77	23,43	48,55	48	15,13	34,78	51	13,23	36,20
144	40,69	54,68	51	14,81	20,63	53	12,80	34,61
149	41,45	54,97	53	15,35	20,56	125	22,66	45,02
168	38,83	51,58	72	23,31	33,42	144	29,38	51,41
173	42,37	55,95	75	27,63	41,31	149	33,59	52,47
192	46,10	55,52	77	24,74	23,48	168	32,40	50,54
197	48,82	56,58	144	46,48	31,07	173	35,17	50,54
216	50,57	54,28	149	45,70	50,94	192	38,67	55,06
221	47,74	54,22	168	45,93	45,67	197	38,70	52,78
			192	51,24	51,53	216	44,61	56,52
			197	58,05	53,14	221	40,94	53,44
			216	53,77	48,86			
			240	60,73	53,95			

Tabela 6.9 – Resultados experimentais apresentados na **Figura 3.16** e na **Figura 3.19**

$C_{\alpha\text{-pineno}}=0,059 \text{ mol/dm}^3$			$C_{\alpha\text{-pineno}}=0,175 \text{ mol/dm}^3$			$C_{\alpha\text{-pineno}}=0,231 \text{ mol/dm}^3$		
T (h)	X (%)	S(%)	T (h)	X (%)	S(%)	T (h)	X (%)	S(%)
0,5	5,33	0,00	0,5	5,13	0,00	0,5	5,09	0,00
1	5,76	0,00	1	4,95	0,00	1	5,12	0,00
2	4,99	0,00	2	5,43	0,00	2,5	5,28	2,64
4	5,67	5,15	4	5,67	0,00	4	6,74	16,88
6	5,98	8,80	6	6,57	9,09	6	6,92	21,24
24	16,66	40,83	24	16,78	40,48	24	17,53	49,09
27	12,95	33,46	27	18,82	40,04	27	19,35	51,04
30	14,29	35,04	30	24,21	47,39	30	21,58	51,67
49	24,31	45,23	49	34,97	54,58	48	32,45	56,06
51	26,12	49,58	51	34,87	50,49	51	30,84	53,97
53	28,37	49,88	53	34,71	51,88	75	41,03	54,18
75	52,21	57,01	72	53,39	55,70	77	43,77	56,65
77	50,72	55,35	75	50,08	57,69	144	63,52	58,28
96	63,58	56,31	77	50,48	57,07	149	63,54	56,99
99	63,83	56,76	96	57,26	57,41	158	71,19	59,24
168	88,38	62,11	101	59,76	58,53	192	72,79	58,17
173	88,16	59,51	173	83,93	59,28	197	75,16	60,16
192	91,23	58,97	192	84,71	58,20	216	77,03	58,39
195	91,66	59,11	217	87,01	56,54	221	79,31	59,39
217	94,68	61,99	221	87,56	59,98	241	78,87	57,54
221	95,03	60,56	240	87,07	55,98			
240	95,37	59,42	245	90,41	61,20			
245	96,47	62,55	267	90,67	56,94			
267	96,92	60,58						

Tabela 6.10 – Resultados experimentais apresentados na **Figura 3.20** e na **Figura 3.22**.

1ª Utilização			2ª Utilização		
T (h)	X (%)	S(%)	T (h)	X (%)	S(%)
0,5	5,30	5,03	0,5	4,52	0,00
1	6,27	9,37	1	4,53	0,00
2	6,37	12,96	2	4,57	0,00
4	9,93	29,49	4	6,45	12,42
6	13,92	38,13	6	5,01	0,00
24	34,05	48,25	27	6,08	9,53
30	41,99	49,90	29	6,05	13,51
48	50,14	51,17	48	7,96	20,04
51	52,73	51,67	51	8,81	23,52
120	74,11	52,70	53	7,68	19,46
123	74,74	52,23	72	9,68	27,65
125	77,41	54,83	75	11,60	33,43
144	82,39	55,00	77	9,78	28,57
168	82,25	54,40	144	16,47	40,88
173	83,25	52,89	149	14,70	36,02
192	85,37	52,92	168	20,36	43,07
221	88,43	55,04	173	17,28	37,25
288	90,81	53,93	192	16,59	33,85
			198	17,98	37,64
			216	21,14	41,72
			221	21,74	42,26

Methoxylation of α -pinene over sulponated mesoporous carbons

M.F. Silva¹, I. Matos¹, F. Figueiredo³, A.M. Ramos¹, J. Vital¹, J.E. Castanheiro^{2**}
and I.M. Fonseca^{1*}

1. REQUIMTE, CQFB, FCT, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

2. Centro de Química de Évora, DQ, Universidade de Évora, 7000-671 Évora, Portugal

3. CCNH, Departamento de Química, Universidade Federal ABC, Santo André - SP, Brasil

*e-mail corresponding author: blo@fct.unl.pt; jefc@uevora.pt

Keywords: α -pinene, methoxylation, activated carbons

INTRODUCTION

α -Pinene is a renewable raw material usually obtained from pine gum or as a waste from the Kraft process. Its acid catalysed methoxylation yields a complex mixture of monoterpene ethers, being α -terpinyl methyl ether the main product. The α -terpinyl methyl ether smells grapefruit-like and might be used as flavour and fragrance for perfume and cosmetic products [1]. The use of solids as catalytic materials in liquid-phase reactions as replacement for homogeneous catalysts has recently been a major goal in catalysis research. Easy recovery without the necessity of aqueous treatment during work-up procedures, and the possibility of regeneration are the main advantages of the application of heterogeneous catalysts resulting in a reduction of the environmental impact. Beta zeolite [2] have been used for the α -pinene alkoxylation. In the present work, we report the methoxylation of α -pinene over mesoporous activated carbons. Mesoporous carbons were prepared according to sol-gel method [3]. The catalytic experiments were carried out in a stirred batch reactor, at 60°C. In a typical experiment, the reactor was loaded with 50 mL of methanol and 0.2 g of catalyst. Reactions were started by adding 9 mmol of α -pinene.

RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 shows the physicochemical characterization of the mesoporous activated carbon (MC) and mesoporous carbons with sulfonic acid groups (MC-SO₃H).

Table 1. Physicochemical characterization of catalysts.

Sample	S _{BET} (m ² /g)	V (cm ³ /g)	Dp (Å)
MC	622	0.34	21.8
MC-SO ₃ H	669	0.36	21.4

The activity of MC-SO₃H is higher than the activity of MC (Fig. 1). This behavior can be explained due to the presence of sulfonic acid groups on activated carbon surface of MC-SO₃H.

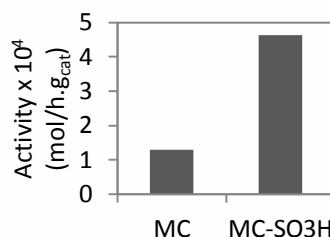


Figure 1. Catalytic activity of MC and MC-SO₃H.

MC-SO₃H and MC catalyst showed good selectivity to α -terpinyl methyl ether (Fig. 2).

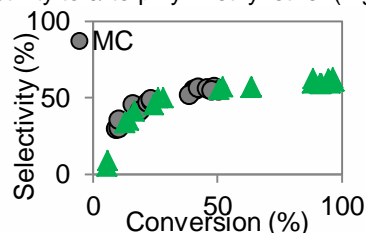


Figure 2. Methoxylation of α -pinene over mesoporous activated carbon. Selectivity to α -terpinyl methyl ether.

CONCLUSION

Mesoporous carbons with sulfonic groups showed high catalytic activity in the methoxylation of α -pinene and good selectivity to α -terpinyl methyl ether.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by FCT through grand no. Pest-C/EQB/LA0006/2011. I. Matos thanks FCT for Grant SFRH/BPD/34659/2007.

REFERENCES

- ¹ Mäki-Arvela, P.; Holmbom, B.; Salmi, T.; Murzin, D.Y.; Catal. Rev. **2007**, 49,197.
- ² Hensen, K.; Mahaim, C.; Hölderich, W.F.; Appl. Catal. A:Gen. **1997**, 149, 311.
- ³ Lin, C.; Ritter, J.A., Carbon **1997**, 35, 1271.

